

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
21. Mai 2004 (21.05.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/041775 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 327/22,  
333/04, C08F 236/20, C08L 47/00, G02B 1/04

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/010194

(22) Internationales Anmeldedatum:  
13. September 2003 (13.09.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 52 006.2 6. November 2002 (06.11.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): RÖHM GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kirschenallee,  
64293 Darmstadt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHMITT, Bardo

[DE/DE]; Karlsstrasse 15, 55120 Mainz (DE). KLESSE,  
Wolfgang [DE/DE]; Tucholskyweg 26, 55127 Mainz  
(DE). KERSCHER, Volker [DE/DE]; Bonhoeffer-  
strasse 12, 64354 Reinheim (DE). HARTMANN, Patrik  
[DE/DE]; Oberdorf 29, 64572 Büttelborn (DE).

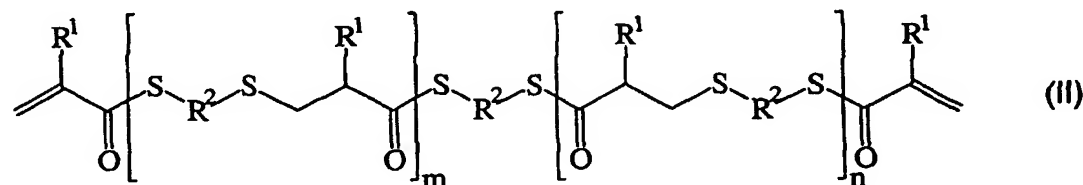
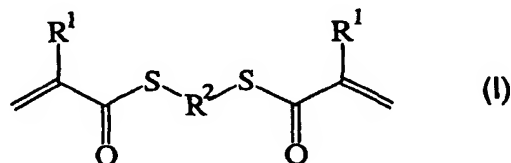
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,  
SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,  
VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: HIGHLY TRANSPARENT PLASTIC FOR OPTICAL MATERIALS

(54) Bezeichnung: HOCHTRANSPARENTER KUNSTSTOFF FÜR OPTISCHE MATERIALIEN



(57) Abstract: The invention relates to mixtures which contain A) compounds of formula (I) and (II), wherein R<sup>1</sup> respectively and individually means hydrogen or a methyl radical, R<sup>2</sup> respectively and individually means a linear or branched aliphatic or cycloaliphatic radical or a substituted or unsubstituted aromatic or heteroaromatic radical, and m and n respectively and individually represent a whole number which is greater than or equal to 0 wherein m + n > 0, and B) at least one ethylenically unsaturated monomer (A) which is different from the compounds of formula (I) and (II). The invention also relates to methods for the polymerization of said mixtures, highly transparent polymers thus obtained, and the use thereof.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen, die A) Verbindungen der Formel (I) und (II), worin R<sup>1</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Methylrest, R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest und m und n jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl grösser gleich 0 mit m + n > 0 bedeuten, und B) mindestens ein von den Verbindungen der Formel (I) und (II) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer (A) enthalten. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung auch Verfahren zur Polymerisation dieser Mischungen, die auf diese Weise erhältlichen hochtransparenten Polymere sowie deren Verwendung.



PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

## Hochtransparenter Kunststoff für optische Materialien

Die vorliegende Erfindung betrifft das Gebiet der transparenten Kunststoffe. Insbesondere bezieht sich die Erfindung auf hochtransparente Kunststoffe, die zur Herstellung von optischen, vor allem ophthalmischen Linsen verwendet werden können.

Brillen sind heutzutage aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken. Dabei haben insbesondere Brillen mit Kunststoffgläsern in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen, weil sie leichter und weniger zerbrechlich als Brillengläser aus anorganischen Materialien sind und mittels geeigneter Farbstoffe gefärbt werden können. Zur Herstellung von Kunststoff-Brillengläsern werden im allgemeinen hochtransparente Kunststoffe eingesetzt, die beispielsweise ausgehend von Diethylenglykol-bis(allylcarbonat) (DAC), Thiourethan-Verbindungen mit  $\alpha,\omega$ -terminierten Mehrfachbindungen oder Schwefel-haltigen (Meth)acrylaten erhältlich sind.

DAC-Kunststoff weist eine sehr gute Schlagzähigkeit, Transparenz und eine gute Verarbeitbarkeit auf. Nachteilig ist jedoch, dass aufgrund des relativ geringen Brechungsindex  $n_D$  von ca. 1,50 sowohl das Zentrum als auch die Ränder der betreffenden Kunststoffgläser verstärkt werden müssen, so dass die Brillengläser dementsprechend dick und schwer sind. Der Tragekomfort von Brillen mit DAC-Kunststoffgläsern ist daher deutlich gemindert.

Thiourethan-Prepolymere mit  $\alpha,\omega$ -terminierten Mehrfachbindungen, die durch Umsetzung von  $\alpha,\omega$ -difunktionellen Thiourethan-Prepolymeren, die zwei Isocyanatgruppen tragen, mit ungesättigten Verbindungen, die zerewitinow-aktive H-Atome besitzen, erhalten werden, werden beispielsweise in DD 298645 beschrieben. Als Anwendungsmöglichkeiten der Thiourethan-Prepolymere werden transparente Schichten oder gut haftende Filme genannt.

Eine Verwendung als optische und ophthalmische Linsen wird in DD 298645 nicht offenbart.

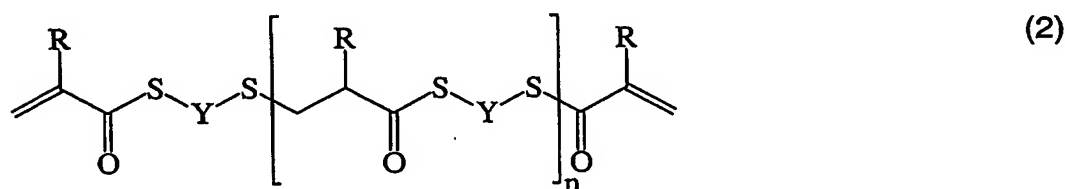
Die in JP 5-215995 beschriebenen Kunststoff-Brillengläser werden durch radikalische Copolymerisation einer ternären Zusammensetzung aus einer  $\alpha,\omega$ -Di(meth)acrylat-terminierten Thiourethan-Verbindung, die S-(Phenyl-S)<sub>2</sub> – Einheiten aufweist, Trimethylolpropantris(beta-thiopropionat) und Divinylbenzol erhalten. Obwohl der Brechungsindex der resultierenden Kunststoffe relativ groß ist ( $n_D \geq 1,58$ ), haben die Gläser den Nachteil einer vergleichsweise niedrigen Abbeschen-Zahl im Bereich von 28 bis 36. Eine zu niedrige Abbesche-Zahl führt zu einer höheren Dispersion und zu Farbrändern, entsprechende Kunststoff-Gläser sind daher als Sehhilfe nur bedingt geeignet. Über die Schlagzähigkeit der Kunststoffgläser sowie über ihre Vicat-Temperatur wird in JP 5-215995 nichts ausgesagt.

Entsprechendes gilt auch für die in der Druckschrift WO 01/36506 offenbarten Kunststoffe, die durch radikalisch Polymerisation von Monomeren mit mindestens zwei (Meth)acryloylgruppen erhalten werden, wobei die Monomere weiterhin Thiourethan- und/oder Dithiourethanverknüpfungen innerhalb des Moleküls aufweisen. Das exemplarisch angeführte Polymer weist einen Brechungsindex von 1,60 und eine Abbe-Zahl von 34 bis 35 auf. Angaben zur Vicat-Temperatur der Kunststoffe können auch dieser Druckschrift nicht entnommen werden.

Eine weitere Gruppe von transparenten Kunststoffen für optische Anwendungen wird in EP 0810210 offenbart. Dabei leiten sich die eingesetzten Schwefel-enthaltenden (Meth)acrylat-Monomere im Gegensatz zu den vorstehend beschriebenen Verbindungen formal nicht von den Hydroxyalkyl(meth)acrylaten, sondern von den Mercaptoalkyl(meth)acrylaten ab. Die in EP 0810210 beschriebenen Kunststoffe weisen eine verbesserte Schlagzähigkeit und einen hohen Brechungsindex  $n_D$  im Bereich von 1,589 bis 1,637 auf. Die Abbesche-Zahl ist im Vergleich mit den in JP 5-215995

beschriebenen Kunststoffen nur leicht erhöht, sie liegt zwischen 27,5 und 40,7. Daher sind auch die in EP 0810210 offenbarten Kunststoffe für Brillengläser nur bedingt geeignet. Angaben zur Vicat-Temperatur der Kunststoffe können auch dieser Druckschrift nicht entnommen werden.

Die Druckschrift DE 4234251 offenbart schwefelhaltige Polymethacrylate, welche durch radikalische Copolymerisation einer Monomermischung aus Verbindungen der Formel (1) und (2) erhalten werden.



Dabei bezeichnet Y für einen gegebenenfalls verzweigten, gegebenenfalls cyclischen Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einem Arylrest mit 6 bis 14 Kohlenstoffatomen oder einen Alkarylrest mit 7 bis 20 Kohlenstoffatomen, wobei die Kohlenstoffketten durch eine oder mehrere Ether- oder Thioethergruppen unterbrochen sein können. R steht für Wasserstoff oder Methyl und n ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6.

Gemäß DE 4234251 stehen die Monomere der Formel (1) und (2) im allgemeinen im molaren Verhältnis von 1:0,5 bis 0,5:1. Die Herstellung der Monomermischung erfolgt durch Umsetzung von mindestens zwei Molen (Meth)acrylsäurechlorid oder (Meth)acrylsäureanhydrid mit einem Mol eines Dithiols, wobei man das (Meth)acrylsäurechlorid oder (Meth)acrylsäureanhydrid in einem inerten, organischen Lösungsmittel und das Dithiol in wässrig-alkalischer Lösung zur Reaktion bringt. Als geeignete Lösungsmittel werden Methyl-tert.butylether, Toluol und Xylol genannt, deren Dielektrizitätskonstante bei 20°C 2,6, 2,4 bzw. 2,3 bis 2,6 ist.

Die in DE 4234251 beschriebenen Kunststoffe sind farblos, hart und leicht spröde und weisen einen hohen Brechungsindex  $n_D$  im Bereich von 1,602 bis 1,608 auf. Die Abbesche-Zahl liegt zwischen 35 und 38. Daher sind auch diese Kunststoffe für Brillengläser nur bedingt geeignet. Angaben zur Vicat-Temperatur der Kunststoffe können auch dieser Druckschrift nicht entnommen werden.

In Anbetracht des Standes der Technik war es nun Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine Eduktzusammensetzung für die Herstellung eines hochtransparenten Kunststoffes mit möglichst hohem Brechungsindex, vorzugsweise größer 1,60, und möglichst hoher Abbeschen-Zahl, vorzugsweise größer 36 zur Verfügung zu stellen, der die Herstellung von optischen Linsen ermöglicht. Insbesondere sollten Kunststoff-Brillengläser herstellbar sein, die eine niedrige Dispersion und keine Farbränder aufweisen.

Eine weitere Aufgabe bestand darin, eine Eduktzusammensetzung für die Herstellung eines hochtransparenten Kunststoffes mit verbesserten mechanischen Eigenschaften, wie einer guten Schlagzähigkeit, anzugeben. Vorzugsweise sollte die Schlagzähigkeit nach Charpy des Kunststoffes gemessen nach ISO 179/1fU größer 3,0 kJ/m<sup>2</sup> sein.

Der vorliegenden Erfindung lag auch die Aufgabe zugrunde, eine Eduktzusammensetzung für die Herstellung eines hochtransparenten Kunststoffes mit verbesserten mechanischen Eigenschaften auch bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur zugänglich zu machen. Insbesondere sollte der erfindungsgemäße Kunststoff eine möglichst hohe Vicat-Temperatur, vorzugsweise größer 50,0°C gemessen nach ISO 306, aufweisen.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung war auch darin zu erblicken, dass der erfindungsgemäße hochtransparente Kunststoff ausgehend von der Eduktzusammensetzung auf einfache Art und Weise, im industriellen Maßstab

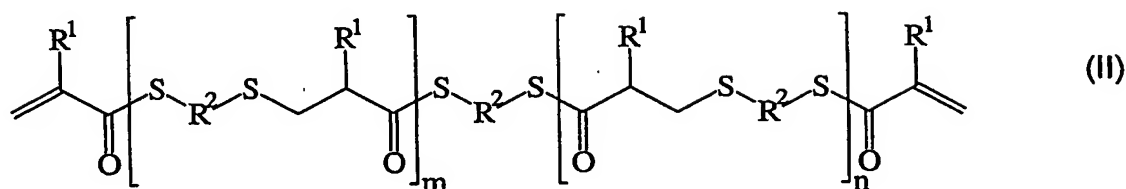
und kostengünstig herstellbar ist. Insbesondere sollte er ausgehend von einer bei Normaldruck und Temperaturen im Bereich von 20,0°C bis 80,0°C fließfähigen Mischung via freie radikalische Polymerisation erhältlich sein.

Der vorliegenden Erfindung lag auch die Aufgabe zugrunde, Anwendungsgebiete und Verwendungsmöglichkeiten des erfindungsgemäßen hochtransparenten Kunststoffes anzugeben.

Gelöst werden diese sowie weitere nicht explizit genannte Aufgaben, die jedoch aus den hierin einleitend diskutierten Zusammenhängen ohne weiteres ableitbar oder erschießbar sind, durch eine Mischung mit allen Merkmalen des Patentanspruchs 1. Zweckmäßige Abwandlungen der erfindungsgemäßen Mischung werden in den auf Anspruch 1 rückbezogenen Unteransprüchen unter Schutz gestellt. Daneben werden die aus den erfindungsgemäßen Mischungen erhältlichen hochtransparenten Kunststoffe sowie Verfahren zu ihrer Herstellung beansprucht. Der Anspruch der Verwendungskategorie schützt eine bevorzugte Verwendung vom erfindungsgemäßen hochtransparenten Kunststoff. Eine optische, vorzugsweise ophthalmische Linse, die den erfindungsgemäßen hochtransparenten Kunststoff aufweist, wird in einem weiteren Produktanspruch beschrieben.

Dadurch, dass man eine Mischung bereitstellt, die

A) Verbindungen der Formel (I) und (II)



worin  $\text{R}^1$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Methylrest,

$\text{R}^2$  jeweils unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest und  $m$  und  $n$  jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl größer gleich 0 mit  $m + n > 0$  bedeuten,

und

B) mindestens ein von den Verbindungen der Formel (I) und (II) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer (A) enthält,

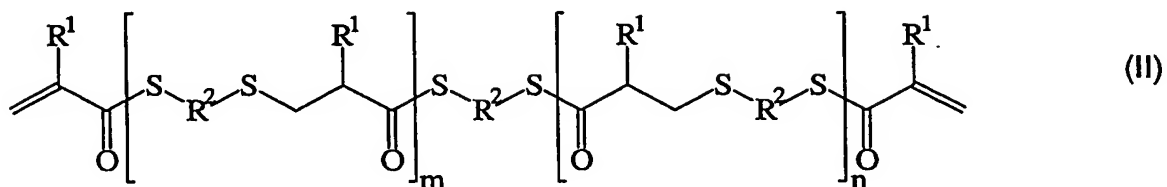
gelingt es auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise, eine Eduktzusammensetzung für die Herstellung eines hochtransparenten Kunststoffes zugänglich zu machen, der für optische, insbesondere ophthalmische, Linsen hervorragend geeignet ist. Der erfindungsgemäße hochtransparente Kunststoff weist eine bisher unbekannte Kombination herausragender Eigenschaften, wie einen hohen Brechungsindex, eine hohe Abbesche-Zahl, eine gute Schlagzähigkeit nach Charpy sowie eine hohe Vicat-Temperatur auf. Die entsprechenden Kunststoff-Brillengläser zeigen eine niedrige Dispersion; Farbränder sind nicht zu beobachten.



Zugleich besitzt der erfindungsgemäße hochtransparente Kunststoff weitere Vorteile. Hierzu gehören unter anderem:

- ⇒ Aufgrund des hohen Brechungsindex vom erfindungsgemäßen Kunststoff ist eine Verstärkung und somit Verdickung des Zentrums und der Ränder von entsprechenden Kunststoff-Brillengläsern nicht erforderlich, der Tragekomfort derartiger Brillen ist wegen des vergleichsweise geringen Gewichts deutlich erhöht.
- ⇒ Die sehr gute Schlagzähigkeit des erfindungsgemäßen Kunststoffes schützt die entsprechenden Kunststoff-Brillengläser vor den "Gefahren des Alltags". Eine Beschädigung bzw. irreparable Zerstörung, insbesondere der dünnen Brillengläser durch mechanische Gewalteinwirkung wird größtenteils verhindert.
- ⇒ Der erfindungsgemäße hochtransparente Kunststoff weist eine hohe Vicat-Temperatur gemäß ISO 306, vorzugsweise größer 50,0°C, auf und behält daher bis zu dieser Temperatur seine hervorragenden mechanischen Eigenschaften, insbesondere die hohe Schlagfestigkeit und seine Härte.
- ⇒ Der erfindungsgemäße hochtransparente Kunststoff ist durch freie radikalische Copolymerisation einer bei Normaldruck und Temperaturen im Bereich von 20,0°C bis 80,0°C vorzugsweise fließfähigen Monomermischung auf einfache Art und Weise, im industriellen Maßstab und kostengünstig herstellbar.
- ⇒ Die Herstellung der zugrundeliegenden Monomermischung ist ebenfalls auf einfache Art und Weise, im industriellen Maßstab und kostengünstig möglich.

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Mischungen, die Verbindungen der Formel (I) und (II)



enthalten.

Dabei ist der Rest R<sup>1</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Methylrest, vorzugsweise ein Methylrest.

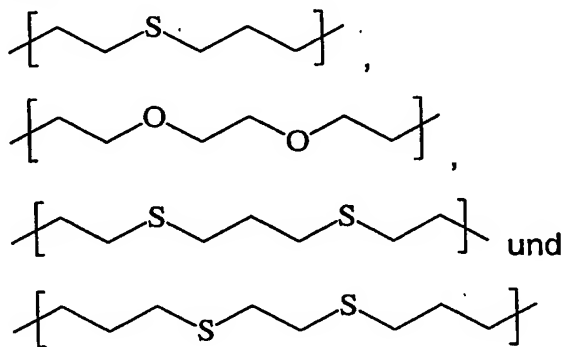
Der Rest R<sup>2</sup> bezeichnet jeweils unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe, oder zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen, die sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Anthracen und Phenanthren ableiten. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste.

Weiterhin umfasst der Rest  $R^2$  auch Reste der Formel



wobei  $R^3$  jeweils unabhängig voneinander ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe ist. Der Rest X ist jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel und der Rest  $R^4$  steht für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste. y ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 10, insbesondere 1, 2, 3 und 4.

Bevorzugte Reste der Formel (Ia) umfassen:



Vorzugsweise ist der Rest  $R^2$  ein aliphatischer Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein linearer aliphatischer Rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Die Indizes  $m$  und  $n$  sind jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl größer gleich 0, beispielsweise 0, 1, 2, 3, 4, 5 oder 6. Dabei ist die Summe  $m + n$  größer 0, vorzugsweise im Bereich von 1 bis 6, zweckmäßigerweise im Bereich von 1 bis 4, insbesondere 1, 2 oder 3.

Die Verbindungen der Formel (I) sowie die Verbindungen der Formel (II) können jeweils einzeln oder auch als Mischung mehrerer Verbindungen der Formel (I) bzw. (II) eingesetzt werden.

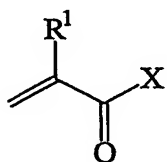
Die relativen Anteile der Verbindungen der Formel (I) und (II) in der erfindungsgemäßen Monomermischung sind prinzipiell beliebig, sie können dazu genutzt werden, das Eigenschaftsprofil des erfindungsgemäßen Kunststoffes gemäß den Bedürfnissen der Anwendung "maßzuschneidern". Beispielsweise kann es äußerst zweckmäßig sein, dass die Monomermischung einen deutlichen Überschuss an Verbindung(en) der Formel (I) oder Verbindung(en) der Formel (II), jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Verbindungen der Formel (I) und (II), enthält.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist es jedoch besonders günstig, dass die Mischung mehr als 10 mol-%, vorzugsweise mehr als 12 mol-%, insbesondere mehr als 14 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel (I) und (II), Verbindungen der Formel (II) mit  $m+n=2$  enthält.

Weiterhin ist es erfindungsgemäß besonders günstig, Mischungen einzusetzen, die mehr als 5,8 mol-%, zweckmäßigerweise mehr als 6,5 mol-%, insbesondere mehr als 7,5 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel (I) und (II), Verbindungen der Formel (II) mit  $m+n=3$  enthalten. Der Anteil der Verbindungen (I) beträgt vorzugsweise 0,1 bis 50,0 mol-%, zweckmäßigerweise 10,0 bis 45,0 mol-%, insbesondere 20,0 bis 35,0 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel (I) und (II). Der Anteil der Verbindungen (II) mit  $m+n=1$  ist vorzugsweise größer 30,0 mol-%,

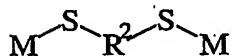
zweckmäßigerweise größer 35,0 mol-%, insbesondere größer 40 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel (I) und (II). Der Anteil der Verbindungen (II) mit  $m+n>3$  ist vorzugsweise größer 0 mol-%, zweckmäßigerweise größer 1 mol-%, insbesondere größer 2 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel (I) und (II).

Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) und (II) sind dem Fachmann beispielsweise aus DE 4234251 bekannt, auf deren Offenbarung hiermit explizit Bezug genommen wird. Dennoch hat es sich im Rahmen der vorliegenden Erfindung als ganz besonders günstig erwiesen, eine Mischung der Verbindungen der Formel (I) und (II) durch ein Verfahren herzustellen, bei welchem man 1,0 bis < 2,0 mol, vorzugsweise 1,1 bis 1,8 mol, zweckmäßigerweise 1,2 bis 1,6 mol, insbesondere 1,2 bis 1,5 mol, mindestens einer Verbindung der Formel (III)



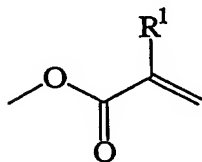
(III)

mit einem mol mindestens eines Polythiols der Formel (IV) umsetzt



(IV)

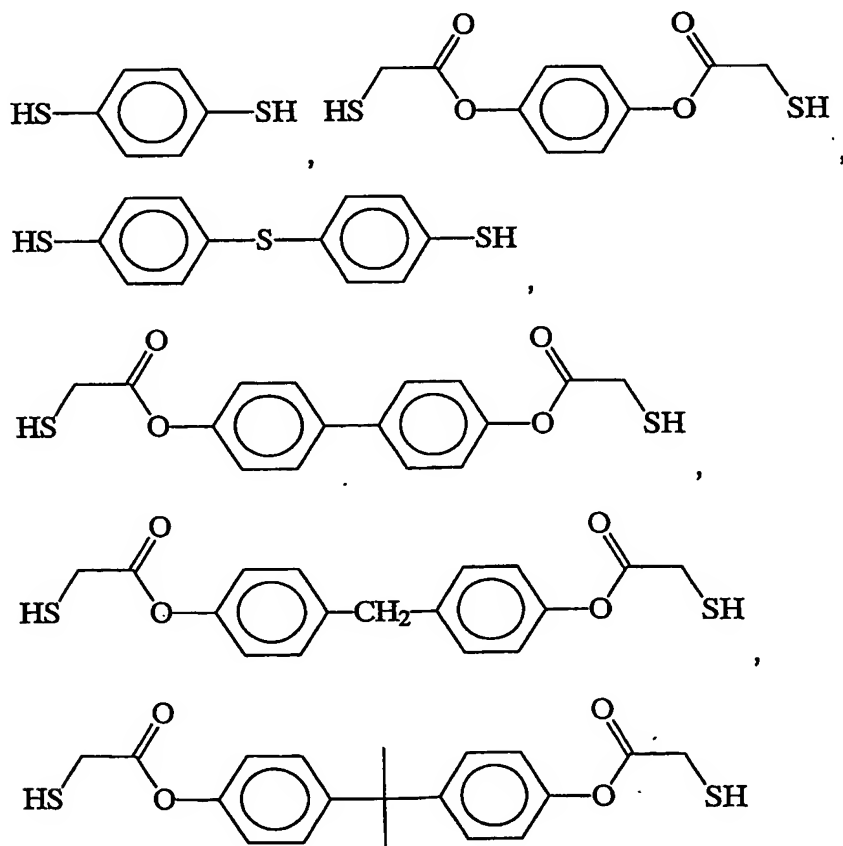
Der Rest X steht für Chlor oder für einen Rest



d. h. die Verbindungen der Formel (III) umfassen Acrylsäurechlorid, Methacrylsäurechlorid, Acrylsäureanhydrid und Methacrylsäureanhydrid, wobei der Einsatz von Acrylsäureanhydrid, Methacrylsäureanhydrid oder Mischungen der beiden besonders bevorzugt ist.

M kennzeichnet jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder ein Metallkation. Bevorzugte Metallkationen leiten sich von Elementen mit einer Elektronegativität kleiner 2,0, zweckmäßigerweise kleiner 1,5, ab, wobei Alkalimetallkationen, insbesondere  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , und Erdalkalimetallkationen, insbesondere  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , besonders bevorzugt sind. Ganz besonders günstige Ergebnisse können mit den Metallkationen  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  erzielt werden.

In diesem Zusammenhang besonders geeignete Polythiole der Formel (IV) umfassen 1,2-Ethandithiol, 1,2-Propandithiol, 1,3-Propandithiol, 1,2-Butandithiol, 1,3-Butandithiol, 1,4-Butandithiol, 2-Methylpropan-1,2-dithiol, 2-Methylpropan-1,3-dithiol, 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol, Ethylcyclohexyldimercaptane, die durch Umsetzung von 4-Ethenyl-cyclohexen mit Schwefelwasserstoff erhältlich sind, ortho-Bis(mercaptomethyl)benzol, meta-Bis(mercaptomethyl)benzol, para-Bis(mercaptomethyl)benzol, Verbindungen der Formel

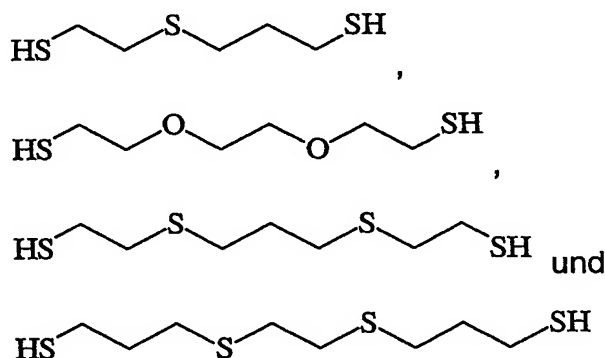


sowie Verbindungen der Formel



wobei  $\text{R}^3$  jeweils unabhängig voneinander ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe ist. Dabei umfassen im Sinne der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste. Der Rest X ist jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel und der Rest  $\text{R}^4$  steht für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste. y ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 10, insbesondere 1, 2, 3 und 4.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (IVa) umfassen:



Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform dieses Verfahrens wird 1,2-Ethandithiol als Verbindung der Formel (IV) eingesetzt.

Gemäß diesem Verfahren werden die Verbindung(en) der Formel (III) in mindestens einem inerten, organischen Lösungsmittel L und die Verbindung(en) der Formel (IV) in wässrig-alkalischer Lösung zur Reaktion

gebracht, wobei der Begriff "inertes, organisches Lösungsmittel" für solche organischen Lösungsmittel steht, die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen nicht mit den im Reaktionssystem vorliegenden Verbindungen reagieren.

Mindestens ein Lösungsmittel L muss eine relative Dielektrizitätskonstante  $> 2,6$ , vorzugsweise  $> 3,0$ , zweckmäßigerweise  $> 4,0$ , insbesondere  $> 5,0$ , jeweils gemessen bei  $20^{\circ}\text{C}$ , aufweisen. In diesem Zusammenhang bezeichnet die relative Dielektrizitätskonstante eine dimensionslose Zahl, die angibt, auf das Wievielfache sich die Kapazität C eines (theoretisch) im Vakuum befindlichen Kondensators erhöht, wenn man zwischen die Platten Stoffe mit dielektrischen Eigenschaften, sogenannte Dielektrika bringt. Dieser Wert wird bei  $20^{\circ}\text{C}$  gemessen und auf niedrige Frequenzen ( $\omega \rightarrow 0$ ) extrapoliert. Für weitere Details wird auf die gängige Fachliteratur, insbesondere auf Ullmann Encyklopädie der technischen Chemie, Band 2/1 Anwendung physikalischer und physikalisch-chemischer Methoden im Laboratorium, Stichwort: Dielektrizitätskonstante, S. 455 - 479 verwiesen. Dielektrizitätswerte von Lösungsmittel sind u. a. im Handbook of Chemistry and Physics, 71. Auflage, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston, 1990-1991, S. 8-44, 8-46 und 9-9 bis 9-12 angegeben.

Im Rahmen dieses Verfahrens ist es weiterhin besonders vorteilhaft, wenn das Lösungsmittel und die wässrige Lösung während der Umsetzung zwei Phasen ausbilden und nicht homogen mischbar sind. Zu diesem Zweck weist das Lösungsmittel vorzugsweise eine Wasserlöslichkeit, gemessen bei  $20^{\circ}\text{C}$ , kleiner 10 g Wasser bezogen auf 100 g Lösungsmittel auf.

Erfindungsgemäß bevorzugte Lösungsmittel L umfassen

aliphatische Ether, wie Diethylether (4,335), Dipropylether, Diisopropylether; cycloaliphatische Ether, wie Tetrahydrofuran (7,6); aliphatische Ester, wie Methylformiat (8,5), Ethylformiat, Propylformiat, Methylacetat, Essigester, n-Butylacetat (5,01), Methylpropionat, Methylbutyrat



(5,6), Ethylbutyrat, 2-Methoxyethylacetat;  
aromatische Ester, wie Benzylacetat, Dimethylphthalat, Methylbenzoat (6,59), Ethylbenzoat (6,02), Methylsalicylat, Ethylsalicylat, Phenylacetat (5,23);  
aliphatische Ketone, wie Aceton, Methylethylketon (18,5), Pentanon-2 (15,4), Pentanon-3 (17,0), Methylisoamylketon, Methylisobutylketon (13,1);  
aromatische Ketone, wie Acetophenon;  
Nitroaromaten, wie Nitrobenzol, o-Nitrotoluol (27,4), m-Nitrotoluol (23), p-Nitrotoluol;  
halogenierte Aromaten, wie Chlorbenzol (5,708), o-Chlorotoluol (4,45), m-Chlorotoluol (5,55), p-Chlorotoluol (6,08), o-Dichlorobenzol, m-Dichlorobenzol;  
Heteroaromaten, wie Pyridin, 2-Methylpyridin (9,8), Chinolin, Isochinolin;  
oder Mischungen dieser Verbindungen, wobei die Angaben die Klammern die jeweiligen, zugehörigen, relativen Dielektrizitätskonstanten bei 20°C sind.

Dabei sind für die Zwecke des vorliegenden Verfahrens aliphatische Ester und cycloaliphatische Ether, insbesondere Ethylacetat und Tetrahydrofuran ganz besonders geeignet.

Im Rahmen des vorliegenden Verfahrens kann das Lösungsmittel L sowohl allein als auch eine Lösungsmittelmischung eingesetzt werden, wobei nicht alle im Gemisch enthaltenen Lösungsmittel das vorstehende Dielektrizitätskriterium erfüllen müssen. Beispielsweise können auch Tetrahydrofuran/Cyclohexan-Mischungen erfindungsgemäß eingesetzt werden. Jedoch hat es sich als zweckmäßig erwiesen, dass das Lösungsmittelgemisch eine relative Dielektrizitätskonstante  $> 2,6$ , vorzugsweise  $> 3,0$ , zweckmäßigerweise  $> 4,0$ , insbesondere  $> 5,0$ , jeweils gemessen bei 20°C, aufweist. Besonders vorteilhafte Ergebnisse können mit Lösungsmittelmischungen erzielt werden, welche nur Lösungsmittel mit einer relativen Dielektrizitätskonstante  $> 2,6$ , vorzugsweise  $> 3,0$ , zweckmäßigerweise  $> 4,0$ , insbesondere  $> 5,0$ , jeweils gemessen bei 20°C, enthalten.

Die wässrig-alkalische Lösung der Verbindung(en) der Formel (IV) enthält vorzugsweise 1,1 bis 1,5 val (Äquivalente) mindestens einer Bronsted-Base, bezogen auf die Gesamtmenge an Verbindung(en) der Formel (III). Bevorzugte Bronsted-Basen im Sinne der vorliegenden Erfindung umfassen Alkalihydroxide und Erdalkalihydroxide, insbesondere Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Durchführung der Umsetzung kann in prinzipiell in jeder erdenklichen Weise erfolgen, Beispielsweise ist es möglich, die Verbindung(en) der Formel (III) im Lösungsmittel(gemisch) L vorzulegen und die wässrig-alkalische Lösung der Verbindung(en) der Formel (IV) schrittweise oder kontinuierlich zuzugeben. Dennoch hat es sich im Rahmen des vorliegenden Verfahrens als ganz besonders günstig erwiesen, die Verbindung(en) der Formel (III) in mindestens einem inerten, organischen Lösungsmittel L und die Verbindung(en) der Formel (IV) in wässrig-alkalischer Lösung parallel dem Reaktionsgefäß zuzudosieren.

Die Reaktionstemperatur kann man über einen weiten Bereich variieren, aber häufig liegt die Temperatur im Bereich von 20,0 °C bis 120,0 °C, vorzugsweise im Bereich von 20,0 °C bis 80,0 °C. Ähnliches gilt für den Druck bei der die Umsetzung vollzogen wird. So kann die Reaktion sowohl bei Unterdruck als auch bei Überdruck stattfinden. Vorzugsweise wird sie aber bei Normaldruck durchgeführt. Obwohl die Reaktion auch unter Luft stattfinden kann, hat es sich im Rahmen des vorliegenden Verfahrens als ganz besonders günstig erwiesen die Umsetzung unter Schutzgasatmosphäre, vorzugsweise Stickstoff und/oder Argon, durchzuführen, wobei vorzugsweise ein geringer Sauerstoffanteil vorhanden ist.

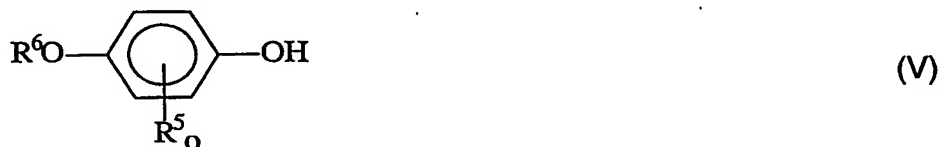
Günstigerweise wird das Reaktionsgemisch in einem weiteren Schritt mit einer Bronsted-Säure umgesetzt, vorzugsweise bis die wässrige Lösung bei 20°C einen pH-Wert kleiner 7,0, zweckmäßigerweise kleiner 6,0, insbesondere kleiner 5,0, aufweist. Einsetzbare Säuren umfassen in diesem Zusammenhang anorganische Mineralsäuren, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, organische Säuren, wie Essigsäure, Propionsäure, und saure

Ionenaustauscher, insbesondere saure Kunstharzionenaustauscher, wie beispielsweise <sup>®</sup>Dowex M-31 (H). Dabei hat sich der Einsatz von sauren Kunstharzionenaustauschern mit Beladungen von mindestens 1,0 meq, vorzugsweise mindestens 2,0 meq, insbesondere mindestens 4,0 meq, H<sup>+</sup>-Ionen bezogen auf 1 g getrockneten Ionenaustauscher, Korngrößen von 10–50 mesh und Porositäten im Bereich von 10 bis 50 % bezogen auf das Gesamtvolumen des Ionenaustauschers ganz besonders bewährt.

Zur Isolierung der Verbindungen der Formel (I) und (II) wird zweckmäßigerweise die aus dem Lösungsmittel L bestehende organische Phase abgetrennt, gegebenenfalls gewaschen, getrocknet und das Lösungsmittel verdampft.

Bei der Umsetzung der Verbindung(en) der Formel (III) mit der bzw. den Verbindung(en) der Formel (IV) können Inhibitoren zugesetzt werden, die eine radikalische Polymerisation der (Meth)acrylgruppen während der Reaktion verhindern. Diese Inhibitoren sind in der Fachwelt weithin bekannt.

Eingesetzt werden hauptsächlich 1,4-Dihydroxybenzole. Es können jedoch auch anders substituierte Dihydroxybenzole zum Einsatz kommen. Allgemein lassen sich derartige Inhibitoren mit der allgemeinen Formel (V) wiedergeben



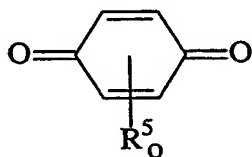
worin

R<sup>5</sup> einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br;

o eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist;  
und

$R^6$  Wasserstoff, einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl oder tert.-Butyl.

Es können jedoch auch Verbindungen mit 1,4-Benzochinon als Stammverbindung eingesetzt werden. Diese lassen sich mit der Formel (VI) beschreiben



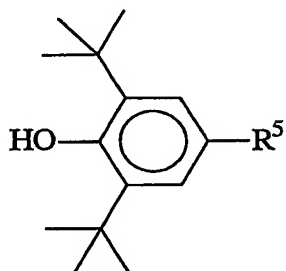
(VI)

worin

$R^5$  einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Halogen oder Aryl bedeutet, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, Cl, F oder Br; und

o eine ganze Zahl im Bereich von eins bis vier, vorzugsweise eins oder zwei ist.

Ebenso werden Phenole der allgemeinen Struktur (VII) eingesetzt

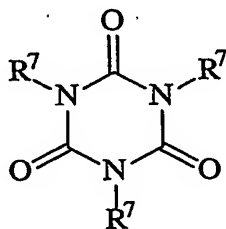


(VII)

worin

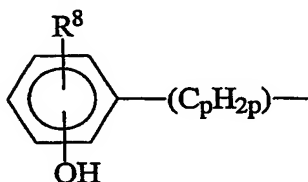
$R^5$  einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit eins bis acht Kohlenstoffatomen, Aryl oder Aralkyl, Propionsäureester mit 1 bis 4 wertigen Alkoholen, welche auch Heteroatome wie S, O und N enthalten können, vorzugsweise einen Alkylrest mit eins bis vier Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec-Butyl, tert.-Butyl, bedeutet.

Eine weitere vorteilhafte Substanzklasse stellen gehinderte Phenole auf Basis von Triazinderivaten der Formel (VIII) dar



(VIII)

mit  $R^7$  = Verbindung der Formel (IX)



(IX)

worin



mit  $p = 1$  oder  $2$  ist.

Besonders erfolgreich werden die Verbindungen 1,4-Dihydroxybenzol, 4-Methoxyphenol, 2,5-Dichloro-3,6-dihydroxy-1,4-benzochinon, 1,3,5-Trimethyl-2,4,6-tris-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxybenzyl)benzol, 2,6-Di-tert. butyl-4-methylphenol, 2,4-Dimethyl-6-tert. butylphenol, 2,2-Bis [3,5-Bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxyphenyl-1-oxopropoxymethyl)]1,3-propandiylester, 2,2'-Thiodiethylbis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)]propionat, Octadecyl-3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)propionat, 3,5-Bis(1,1-dimethylethyl-2,2-Methylenbis-(4-methyl-6-tert.butyl)phenol, Tris-(4-tert.butyl-3-hydroxy-2,6-dimethylbenzyl)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)trion, Tris (3,5-ditert.butyl-4-hydroxy)-s-triazin-2,4,6-(1H, 3H,5H) trion oder tert Butyl-3,5-dihydroxybenzol eingesetzt.

Bezogen auf das Gewicht der gesamten Reaktionsmischung beträgt der Anteil der Inhibitoren einzeln oder als Mischung im allgemeinen 0,01 - 0,50 % (wt/wt), wobei man die Konzentration der Inhibitoren vorzugsweise so auswählt, dass die Farbzahl gemäß DIN 55945 nicht beeinträchtigt wird. Viele dieser Inhibitoren sind kommerziell erhältlich.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthält die Mischung neben den Verbindungen der Formel (I) und (II) weiterhin mindestens ein von den Verbindungen der Formel (I) und (II) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer (A). Grundsätzlich kann man das Monomer (A) auch als Reaktivverdünner für die Verbindungen der Formel (I) und (II) auffassen. Überraschend jedoch verbessert der Zusatz an Monomer (A) die mechanischen Eigenschaften des erfindungsgemäßen Kunststoffmaterials ohne dessen optischen Eigenschaften nachteilig zu beeinflussen. In vielen Fällen kann man außerdem gerade das Gegenteil, nämlich einen günstigen Einfluss auf die optischen Eigenschaften, feststellen. Ethylenisch ungesättigte Monomere (A)

sind dem Fachmann bestens bekannt, sie umfassen alle die organischen Verbindungen, die mindestens eine ethylenische Doppelbindung aufweisen. Hierzu gehören unter anderem:

Nitrile der (Meth)acrylsäure und andere stickstoffhaltige Methacrylate, wie Methacryloylamidoacetonitril, 2-Methacryloyloxyethylmethylcyanamid, Cyanomethylmethacrylat;

(Meth)acrylate, die sich von gesättigten Alkoholen ableiten, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, iso-Propyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, sec-Butyl(meth)acrylat, tert-Butyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Heptyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, Nonyl(meth)acrylat, iso-Octyl(meth)acrylat, iso-Nonyl(meth)acrylat, 2-tert.-Butylheptyl(meth)acrylat, 3-iso-Propylheptyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Undecyl(meth)acrylat, 5-Methylundecyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, 2-Methyldodecyl(meth)acrylat, Tridecyl(meth)acrylat, 5-Methyltridecyl(meth)acrylat, Tetradecyl(meth)acrylat, Pentadecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, 2-Methylhexadecyl(meth)acrylat, Heptadecyl(meth)acrylat, 5-iso-Propylheptadecyl(meth)acrylat, 4-tert.-Butyloctadecyl(meth)acrylat, 5-Ethyloctadecyl(meth)acrylat, 3-iso-Propyloctadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Nonadecyl(meth)acrylat, Eicosyl(meth)acrylat, Cetyleicosyl(meth)acrylat, Stearyleicosyl(meth)acrylat, Docosyl(meth)acrylat und/oder Eicosyltetratriacontyl(meth)acrylat;

Cycloalkyl(meth)acrylate, wie Cyclopentyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 3-Vinyl-2-butyl-cyclohexyl(meth)acrylat und Bornyl(meth)acrylat;

(Meth)acrylate, die sich von ungesättigten Alkoholen ableiten, wie 2-Propinyl(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat und Oleyl(meth)acrylat, Vinyl(meth)acrylat;

Aryl(meth)acrylate, wie Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat, wobei die Arylreste jeweils unsubstituiert oder bis zu vierfach substituiert sein können;

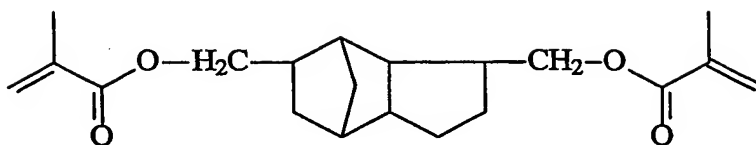
Hydroxylalkyl(meth)acrylate, wie 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat, 1,10-Decandiol(meth)acrylat, 1,2-Propandiol(meth)acrylat;

Polyoxyethylen- und Polyoxypropylen-Derivate der (Meth)acrylsäure, wie Triethylenglykol(meth)acrylat, Tetraethylenglykol(meth)acrylat, Tetrapropylenglykol(meth)acrylat;

Di(meth)acrylate, wie 1,2-Ethandioldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Dipropylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Tripropylenglykoldi(meth)acrylat, Tetraethylenglykoldi(meth)acrylat, Tetrapropylenglykoldi(meth)acrylat, Polyethylenglykoldi(meth)acrylat (vorzugsweise mit Gewichtsmittel der Molekulargewichte im Bereich von 200 - 5000000 g/mol, zweckmäßigerweise im Bereich von 200 bis 25000 g/mol, insbesondere im Bereich von 200 bis 1000 g/mol),

Polypropylenglykoldi(meth)acrylat (vorzugsweise mit Gewichtsmittel der Molekulargewichte im Bereich von 200 - 5000000 g/mol, zweckmäßigerweise im Bereich von 250 bis 4000 g/mol, insbesondere im Bereich von 250 bis 1000 g/mol), 2,2'-Thiodiethanoldi(meth)acrylat (Thiodiglykoldi(meth)acrylat), 3,9-Di(meth)acryloyloxymethyltricyclo[5.2.1.0(2.6)]decan, insbesondere

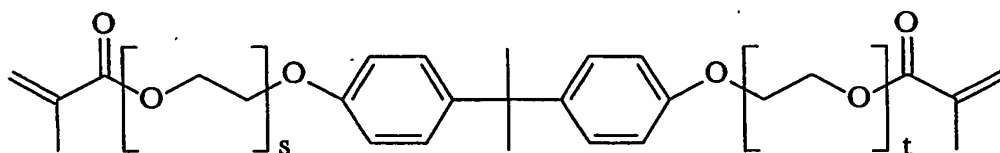




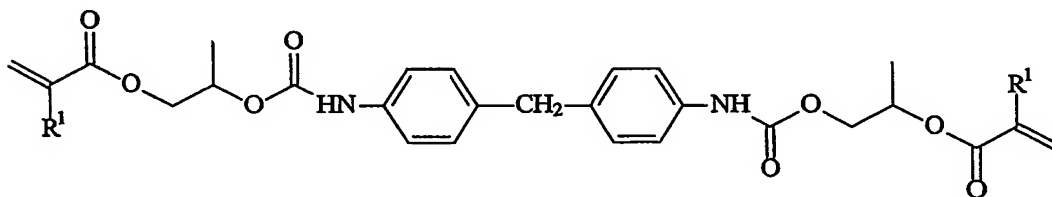
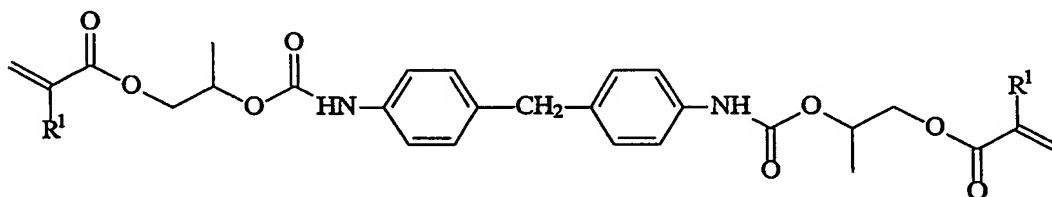
3,8-Di(meth)acryloyloxymethyltricyclo[5.2.1.0(2.6)]decan,

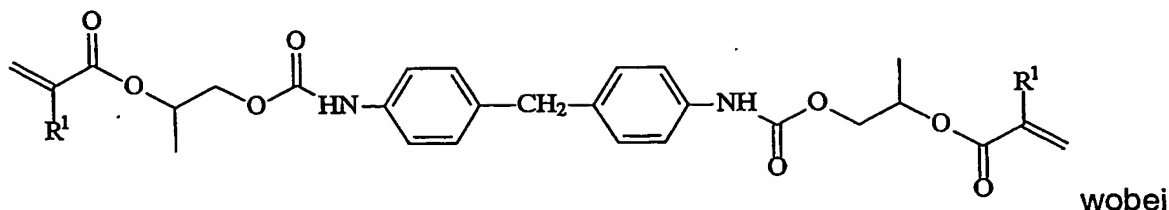
4,8-Di(meth)acryloyloxymethyltricyclo[5.2.1.0(2.6)]decan,

4,9-Di(meth)acryloyloxymethyltricyclo[5.2.1.0(2.6)]decan, ethoxyliertes  
Bisphenol A-Di(meth)acrylat, insbesondere



wobei s und t größer gleich null sind und die Summe s + t vorzugsweise im  
Bereich von 1 bis 20, insbesondere im Bereich von 2 bis 10 liegt,  
und durch Umsetzung von Diisocyanaten mit 2 Äquivalenten  
Hydroxyalkyl(meth)acrylat erhältliche Di(meth)acrylate, insbesondere





der Rest R<sup>1</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Methylrest bedeutet,

Aminoalkyl(meth)acrylate, wie tris(2-Methacryloxyethyl)amin,  
N-Methylformamidoethyl(meth)acrylat, 2-Ureidoethyl(meth)acrylat;

carbonylhaltige (Meth)acrylate, wie 2-Carboxyethyl(meth)acrylat,  
Carboxymethyl(meth)acrylat, Oxazolidinylethyl(meth)acrylat,  
N-(Methacryloyloxy)formamid, Acetonyl(meth)acrylat,  
N-Methacryloylmorpholin, N-Methacryloyl-2-pyrrolidinon;

(Meth)acrylate von Etheralkoholen, wie Tetrahydrofurfuryl(meth)acrylat,  
Vinyloxyethoxyethyl(meth)acrylat, Methoxyethoxyethyl(meth)acrylat,  
1-Butoxypropyl(meth)acrylat, 1-Methyl-(2-vinyloxy)ethyl(meth)acrylat,  
Cyclohexyloxymethyl(meth)acrylat, Methoxymethoxyethyl(meth)acrylat,  
Benzyloxymethyl(meth)acrylat, Furfuryl(meth)acrylat,  
2-Butoxyethyl(meth)acrylat, 2-Ethoxyethoxymethyl(meth)acrylat,  
2-Ethoxyethyl(meth)acrylat, Allyloxymethyl(meth)acrylat,  
1-Ethoxybutyl(meth)acrylat, Methoxymethyl(meth)acrylat,  
1-Ethoxyethyl(meth)acrylat, Ethoxymethyl(meth)acrylat;

(Meth)acrylate von halogenierten Alkoholen, wie  
2,3-Dibromopropyl(meth)acrylat, 4-Bromophenyl(meth)acrylat,  
1,3-Dichloro-2-propyl(meth)acrylat, 2-Bromoethyl(meth)acrylat,  
2-Iodoethyl(meth)acrylat, Chloromethyl(meth)acrylat;

Oxiranyl(meth)acrylate, wie 2,3-Epoxybutyl(meth)acrylat,  
3,4-Epoxybutyl(meth)acrylat, Glycidyl(meth)acrylat;

Amide der (Meth)acrylsäure, wie N-(3-Dimethylaminopropyl)(meth)acrylamid,  
N-(Diethylphosphono)(meth)acrylamid,  
1-(Meth)acryloylamido-2-methyl-2-propanol,  
N-(3-Dibutylaminopropyl)(meth)acrylamid,  
N-t-Butyl-N-(diethylphosphono)(meth)acrylamid,  
N,N-bis(2-Diethylaminoethyl)(meth)acrylamid,  
4-(Meth)acryloylamido-4-methyl-2-pentanol, N-  
(Methoxymethyl)(meth)acrylamid,  
N-(2-Hydroxyethyl)(meth)acrylamid, N-Acetyl(meth)acrylamid,  
N-(Dimethylaminoethyl)(meth)acrylamid, N-Methyl-N-phenyl(meth)acrylamid,  
N,N-Diethyl(meth)acrylamid, N-Methyl(meth)acrylamid,  
N,N-Dimethyl(meth)acrylamid, N-Isopropyl(meth)acrylamid;

heterocyclische (Meth)acrylate, wie 2-(1-Imidazolyl)ethyl(meth)acrylat,  
2-(4-Morpholinyl)ethyl(meth)acrylat und 1-(2-Methacryloyloxyethyl)-2-pyrrolidon;

Phosphor-, Bor- und/oder Silicium-haltige (Meth)acrylate, wie  
2-(Dimethylphosphato)propyl(meth)acrylat,  
2-(Ethylenphosphito)propyl(meth)acrylat,  
Dimethylphosphinomethyl(meth)acrylat,  
Dimethylphosphonoethyl(meth)acrylat, Diethyl(meth)acryloylphosphonat,  
Dipropyl(meth)acryloylphosphat;

schwefelhaltige (Meth)acrylate, wie Ethylsulfinylethyl(meth)acrylat,  
4-Thiocyanatobutyl(meth)acrylat, Ethylsulfonylethyl(meth)acrylat,  
Thiocyanatomethyl(meth)acrylat, Methylsulfinylmethyl(meth)acrylat,  
Bis((meth)acryloyloxyethyl)sulfid;

Tri(meth)acrylate, wie Trimethyloxypropantri(meth)acrylat und Glycerintri(meth)acrylat;

Bis(allylcarbonate), wie Ethylenglykol-bis(allylcarbonat), 1,4-Butandiol-bis(allylcarbonat), Diethylenglykol-bis(allylcarbonat);

Vinylhalogenide, wie beispielsweise Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid;

Vinylester, wie Vinylacetat;

Styrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten in der Seitenkette, wie z. B.  $\alpha$ -Methylstyrol und  $\alpha$ -Ethylstyrol, substituierte Styrole mit einem Alkylsubstituenten am Ring, wie Vinyltoluol und p-Methylstyrol, halogenierte Styrole, wie beispielsweise Monochlorstyrole, Dichlorstyrole, Tribromstyrole und Tetrabromstyrole;

Heterocyclische Vinylverbindungen, wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, 2-Methyl-5-vinylpyridin, 3-Ethyl-4-vinylpyridin, 2,3-Dimethyl-5-vinylpyridin, Vinylpyrimidin, Vinylpiperidin, 9-Vinylcarbazol, 3-Vinylcarbazol, 4-Vinylcarbazol, 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpyrrolidin, 3-Vinylpyrrolidin, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylbutyrolactam, Vinyloxolan, Vinylfuran, Vinylthiophen, Vinylthiolan, Vinylthiazole und hydrierte Vinylthiazole, Vinyloxazole und hydrierte Vinyloxazole;

Vinyl- und Isoprenylether;

Maleinsäure und Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Mono- und Diester der Maleinsäure, wobei die Alkoholreste 1 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisen,

Maleinsäureanhydrid, Methylmaleinsäureanhydrid, Maleinimid,  
Methylmaleinimid;

Fumarsäure und Fumarsäurederivate, wie beispielsweise Mono- und Diester  
der Fumarsäure, wobei die Alkoholreste 1 bis 9 Kohlenstoffatome aufweisen;

sowie Diene, wie beispielsweise 1,2-Divinylbenzol, 1,3-Divinylbenzol, 1,4-  
Divinylbenzol, 1,2-Diisopropenylbenzol, 1,3-Diisopropenylbenzol und 1,4-  
Diisopropenylbenzol.

In diesem Zusammenhang umfasst der Ausdruck (Meth)acrylate Methacrylate  
und Acrylate sowie Mischungen aus beiden. Dementsprechend umfasst der  
Ausdruck (Meth)acrylsäure Methacrylsäure und Acrylsäure sowie Mischungen  
aus beiden.

Die ethylenisch ungesättigten Monomere können einzeln oder als Mischungen  
eingesetzt werden.

Das Monomer (A) umfasst insbesondere ethylenisch ungesättigte Monomere,  
die sich mit den Verbindungen der Formel (I) und (II) copolymerisieren lassen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat es sich als ganz besonders günstig  
erwiesen, dass die erfindungsgemäße Mischung mindestens eine Thiourethan-  
Verbindung (T) als Monomer (A) enthält, welche wiederum erhältlich ist durch  
a) Umsetzung von einem Äquivalent mindestens eines Diisocyanats der Formel

(X)



(X)

mit

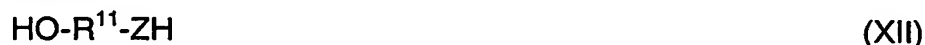
$v_D$  Äquivalenten eines Dithiols der allgemeinen Formel (XI)



(XI)

oder

$v_D$  Äquivalenten einer Mischung aufweisend mindestens ein Dithiol der allgemeinen Formel (II) und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (XI)

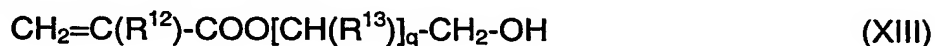


und

b) Umsetzung - in Gegenwart von üblichen die Umsetzung katalysierenden und stabilisierenden Verbindungen - des mindestens einen  $\alpha,\omega$ -difunktionellen Thiourethan-Prepolymeren aus Schritt a)

mit

$v_H$  Äquivalenten mindestens eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats der allgemeinen Formel (XIII)



Der Rest  $\text{R}^9$  ist ein linearer oder verzweigter aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest oder ein substituierter oder unsubstituierter aromatischer oder heteroaromatischer Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen, t-Butylen, Cyclohexylen- oder zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen, die sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Anthracen und Phenanthren ableiten. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste. Vorzugsweise ist der Rest  $\text{R}^9$  ein aliphatischer Rest, zweckmäßigerweise mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen.

$v_D$  ist eine Zahl im Bereich von 0,1 bis 0,9, vorzugsweise im Bereich von 0,5 bis 0,9, insbesondere eine Zahl im Bereich von 0,5 bis 0,6. Dabei hat sich  $v_D = 0,5$  erfindungsgemäß als ganz besonders zweckmäßig erwiesen.

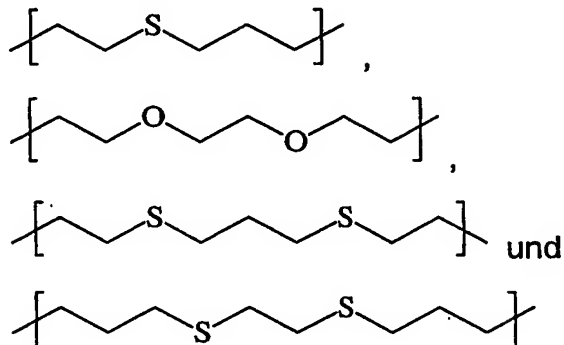
Der Rest  $R^{10}$  ist ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest oder ein substituierter oder unsubstituierter aromatischer oder heteroaromatischer Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe, oder zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen, die sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Anthracen und Phenanthren ableiten. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste.

Weiterhin umfasst der Rest  $R^{10}$  auch Reste der Formel



wobei  $R^{14}$  jeweils unabhängig voneinander ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe ist. Der Rest X ist jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel und der Rest  $R^{15}$  steht für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste. r ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 10, insbesondere 1, 2, 3 und 4.

Bevorzugte Reste der Formel (XIa) umfassen:



Vorzugsweise ist der Rest  $R^{10}$  ein aliphatischer Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein linearer aliphatischer Rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Der Rest Z steht für Sauerstoff oder Schwefel. Somit umfaßt die mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (XII) Diole der allgemeinen Formel (XIIa)



und Hydroxy-Mercaptoverbindungen der allgemeinen Formel (XIIb).



Der Rest  $R^{11}$  ist ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest oder ein substituierter oder unsubstituierter aromatischer oder heteroaromatischer Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe, oder zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen, die sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Anthracen und Phenanthren ableiten. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste.

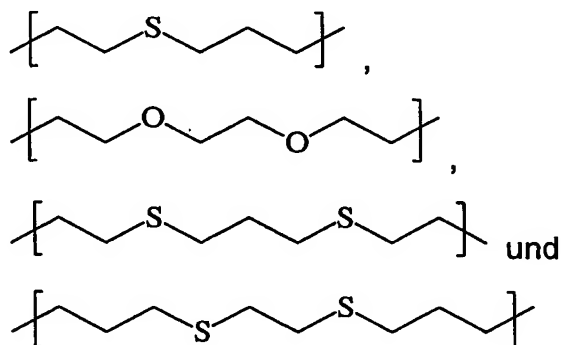


Weiterhin umfasst der Rest  $R^{11}$  auch Reste der Formel (XIIC)



wobei  $R^{16}$  jeweils unabhängig voneinander ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe ist. Der Rest X ist jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel und der Rest  $R^{17}$  steht für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste.  $r_a$  ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 20, insbesondere zwischen 1 und 10.

Bevorzugte Reste der Formel (XIIC) umfassen:

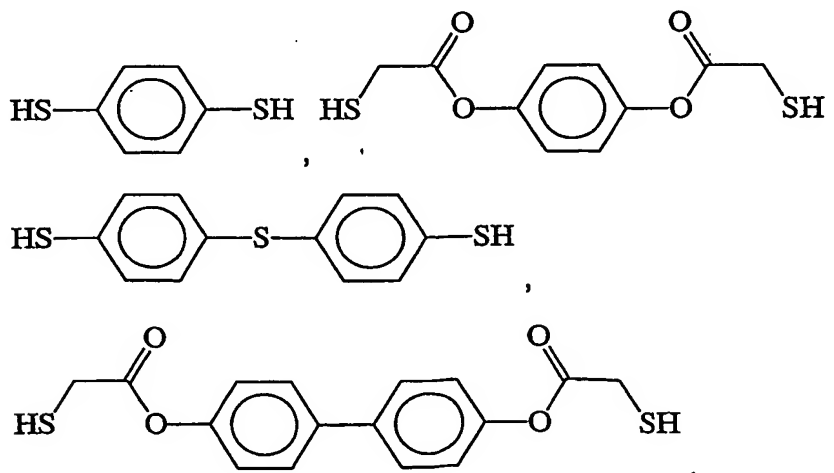


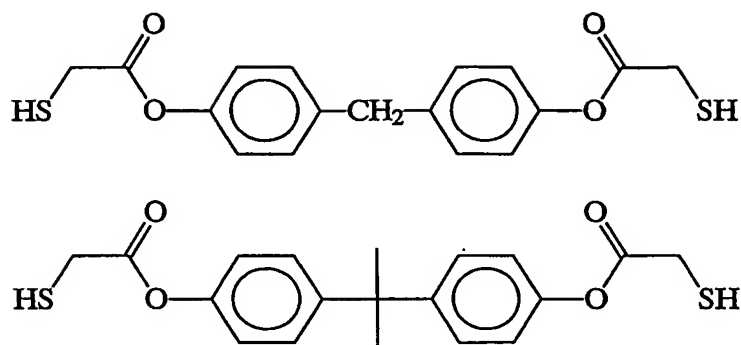
$v_H$  ist über die Beziehung  $v_H = 2 - 2 \cdot v_D$  mit  $v_D$  verknüpft und ist somit eine Zahl im Bereich von 0,2 bis 1,8, vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 1,0, insbesondere eine Zahl im Bereich von 0,8 bis 1,0. Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt wird  $v_H = 1,0$ .

Als Diisocyanate der Formel (X) kommen beispielsweise folgende Diisocyanate in Betracht: aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat, 2,2,4- und

2,4,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat, cycloaliphatische Diisocyanate, wie Isophorondiisocyanat, 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und -2,6-cyclohexan-diisocyanat, 4,4'-Dicyclohexyldiisocyanat sowie die entsprechenden Stellungsisomerengemische, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Stellungsisomerengemische, Di-(2-isocyanatoethyl)-bicyclo[2.2.1]-hept-5-en-2,3-dicarboxylat und aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Toluylen-diisocyanat, 2,6-Toluendiisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat, Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, urethanmodifizierte flüssige 4,4'- und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanate, 4,4'-Diisocyanato-diphenylethan-(1,2), meta- und para-Tetramethylxylendiisocyanat, 1,5-Naphthylenendiisocyanat und Dianisidindiisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat sowie Mischungen der beiden.

Geeignete Dithiole umfassen beispielsweise 1,2-Ethandithiol, 1,2-Propandithiol, 1,3-Propandithiol, 1,2-Butandithiol, 1,3-Butandithiol, 1,4-Butandithiol, 2-Methylpropan-1,2-dithiol, 2-Methylpropan-1,3-dithiol, 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol, Ethylcyclohexyldimercaptane, die durch Umsetzung von 4-Ethenyl-cyclohexen mit Schwefelwasserstoff erhältlich sind, ortho-Bis(mercaptomethyl)benzol, meta-Bis(mercaptomethyl)benzol, para-Bis(mercaptomethyl)benzol, Verbindungen der Formel



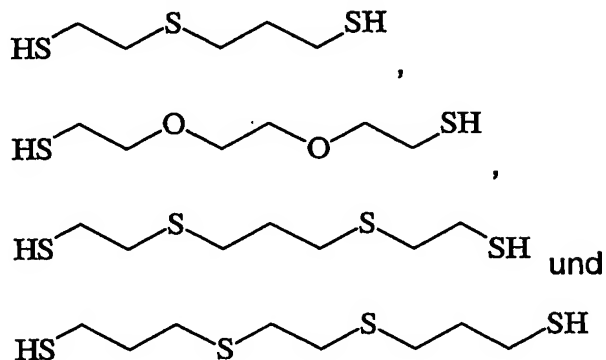


sowie Verbindungen der Formel

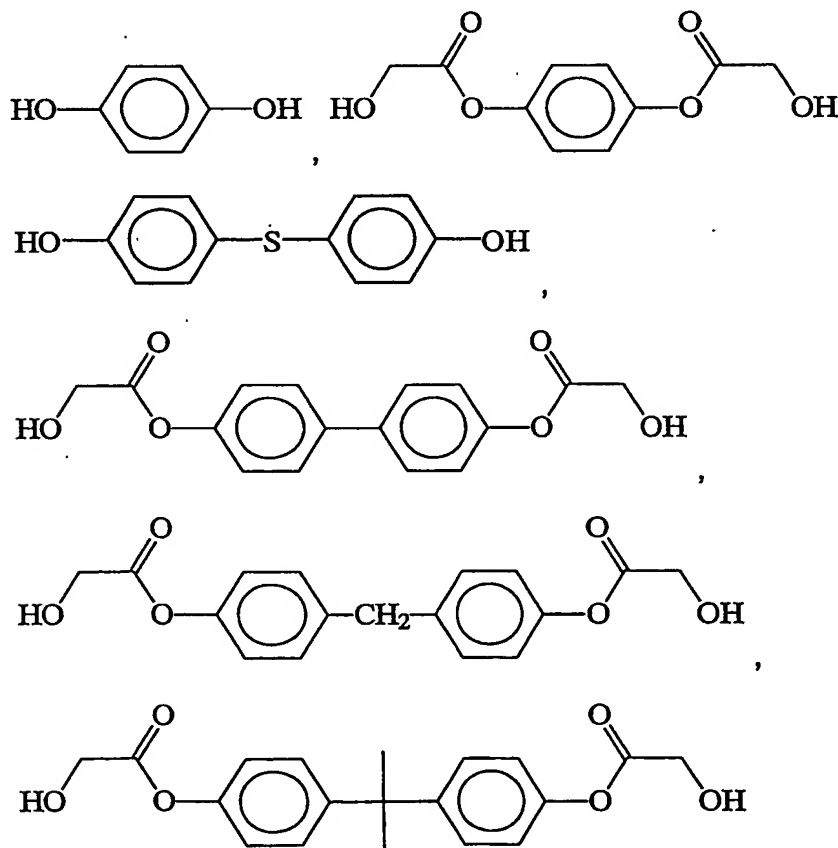


wobei  $\text{R}^{14}$  jeweils unabhängig voneinander ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe ist. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste. Der Rest X ist jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel und der Rest  $\text{R}^{15}$  steht für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste. r ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 10, insbesondere 1, 2, 3 und 4.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (XIb) umfassen:



Geeignete Diole der allgemeinen Formel (XIIa) umfassen beispielsweise 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 2-Methylpropan-1,2-diol, 2-Methylpropan-1,3-diol, 3,6-Dioxa-1,8-octandiol, ortho-Bis(hydroxymethyl)benzol, meta-Bis(hydroxymethyl)benzol, para-Bis(hydroxymethyl)benzol, Verbindungen der Formel

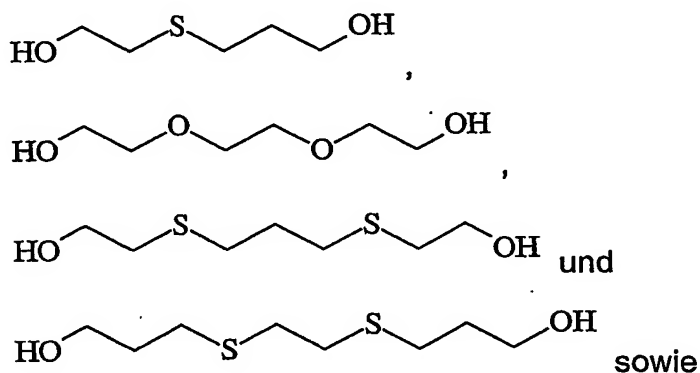


sowie Verbindungen der Formel



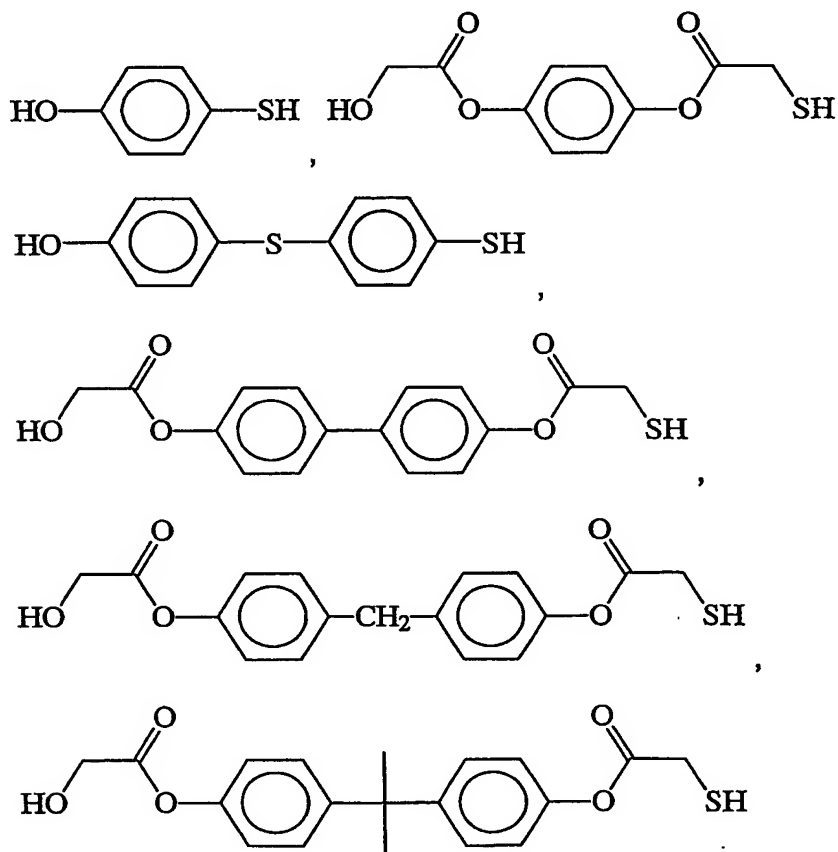
wobei  $\text{R}^{16}$  jeweils unabhängig voneinander ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe ist. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste. Der Rest X ist jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel und der Rest  $\text{R}^{17}$  steht für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste.  $r_a$  ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 20, insbesondere zwischen 1 und 10.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (XIId) umfassen:

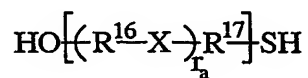


Polyethylenglykole mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 100 bis 1000 g/mol, insbesondere im Bereich von 100 bis 500 g/mol.

Geeignete Hydroxy-Mercaptoverbindungen der allgemeinen Formel (XIIf) umfassen beispielsweise 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, 1-Mercaptoisopropanol, 3-Mercaptopropanol, 2-Mercaptobutanol, 1-Mercaptobutanol-(2), 3-Mercaptobutanol, 1-Mercaptobutanol-(3), 4-Mercaptobutanol, 2-Mercapto-2-methylpropanol, 1-Mercapto-2-methylpropanol-(2), 3-Mercapto-2-methylpropanol, 8-Mercapto-3,6-dioxa-1,8-octanol, ortho-(Mercaptomethyl)benzylalkohol, meta-(Mercaptomethyl)benzylalkohol, para-(Mercaptomethyl)benzylalkohol, Verbindungen der Formel



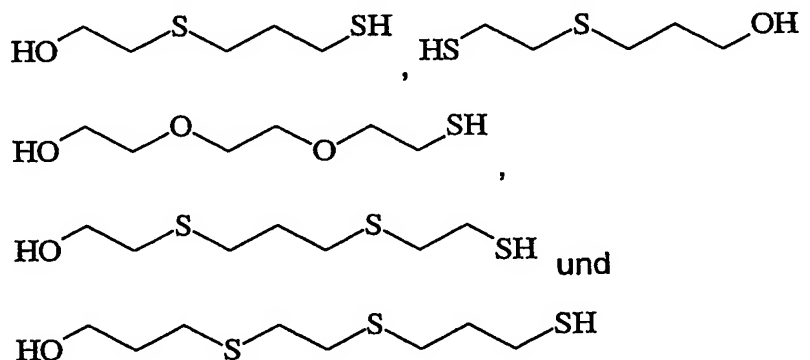
sowie Verbindungen der Formel



(XIIf)

wobei  $R^{16}$  jeweils unabhängig voneinander ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe ist. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste. Der Rest X ist jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel und der Rest  $R^{17}$  steht für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste.  $r_a$  ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 20, insbesondere zwischen 1 und 10.

Bevorzugte Verbindungen der Formel (XIIe) umfassen:



Die Umsetzung des mindestens einen Isocyanates mit dem mindestens einem Thiol und der mindestens einen Verbindung der allgemeinen Formel (XII) kann in Substanz, d.h. ohne Verwendung eines weiteren Lösungsmittels durchgeführt werden. Falls gewünscht kann auch ein inertes Lösungsmittel eingesetzt werden. Hierzu gehören unter anderem Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran, Methylisobutylketon (MIBK) und Methylethylketon (MEK).

Dabei kann man die Reaktionstemperatur über einen weiten Bereich variieren, aber häufig liegt die Temperatur im Bereich von 20,0 °C bis 120,0 °C, vorzugsweise im Bereich von 20,0 °C bis 80,0 °C. Ähnliches gilt für den Druck bei der die Umsetzung vollzogen wird. So kann die Reaktion sowohl bei Unterdruck als auch bei Überdruck stattfinden. Vorzugsweise wird sie aber bei Normaldruck durchgeführt. Die Reaktion kann unter Luft als auch unter Schutzgasatmosphäre stattfinden, wobei vorzugsweise ein geringer Sauerstoffanteil vorhanden ist.

Um die Umsetzung zu beschleunigen werden häufig Katalysatoren, wie beispielsweise tertiäre Amine, zu diesen gehören unter anderem Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan, N-Methylmorpholin, N,N-Diethylcyclohexylamin, N,N,N',N'-Tetramethyldiaminomethan, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethyl-aminoethoxy)-ethanol, Pyridin, Kollidin und Picolin, organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche, verwendet. Diese Katalysatoren sowie die Mengen, in denen diese Verbindungen eingesetzt werden, sind in der Fachwelt weithin bekannt und beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Stichwort "Polyurethanes" beschrieben.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt ist während der Umsetzung der Isocyanatgruppen mit den Thiolgruppen und den Hydroxylgruppen die Gegenwart einer katalytisch wirksamen Menge eines aus der Urethanchemie bekannten Katalysators, insbesondere Pyridin, DABCO (Diazobicyclo(2.2.2)octan), Kollidin und/oder Picolin.



Die für die Umsetzung mit der mindestens einen  $\alpha,\omega$ -difunktionellen Thiourethan-Verbindung aus Schritt a) geeigneten Hydroxyalkyl(meth)acrylate sind Ester der (Meth)acrylsäure mit zweiwertigen, aliphatischen Alkoholen. Dabei umfasst der Ausdruck Hydroxyalkyl(meth)acrylat Hydroxyalkylmethacrylate und Hydroxyalkylacrylate sowie Mischungen aus beiden. Erfindungsgemäß einsetzbare Hydroxyalkyl(meth)acrylate genügen der allgemeinen Formel (XIII)



In diesem Zusammenhang ist der Rest  $\text{R}^{12}$  Wasserstoff oder ein Methylrest. Der Rest  $\text{R}^{13}$  ist Wasserstoff oder ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise ein Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, n-Butylen-, Isobutylen- oder ein t-Butylrest. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist der Rest  $\text{R}^{13}$  vorzugsweise Wasserstoff. Erfindungsgemäß ist q 1, 2 oder 3.

Diese Verbindungen sind in der Fachwelt weithin bekannt. Viele von ihnen können beispielsweise durch die Reaktion von (Meth)acrylsäure mit Oxiranen erhalten werden. Zu den Oxiranverbindungen gehören unter anderem Ethylenoxid, Propylenoxid, 1,2-Butylenoxid und/oder 2,3-Butylenoxid. Diese Verbindungen können sowohl einzeln als auch als Mischung verwendet werden. Die Umsetzung zu den Hydroxyalkyl(meth)acrylaten ist beispielsweise in DE-A-24 39 352, DE-15 68 838 und GB 1 308 250 beschrieben.

Die so erhältlichen Hydroxyalkyl(meth)acrylate sind häufig kommerziell erhältlich und daher für die erfindungsgemäßen Zwecke besonders geeignet.

Bevorzugte Hydroxyalkyl(meth)acrylate sind unter anderem 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 2-Hydroxypropylmethacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylmethacrylat, 2-Hydroxybutylacrylat, 2-Hydroxybutylmethacrylat,

3-Hydroxybutylacrylat, 3-Hydroxybutylmethacrylat, 4-Hydroxybutylacrylat und 4-Hydroxybutylmethacrylat, hiervon sind 2-Hydroxyethylmethacrylat,

2-Hydroxyethylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat und 4-Hydroxybutylacrylat besonders bevorzugt.

Erfindungsgemäß wird die Umsetzung der mindestens einen  $\alpha,\omega$ -difunktionellen Thiourethan-Verbindung aus Schritt a) mit dem mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat der allgemeinen Formel (XIII) in Gegenwart von üblichen die Umsetzung katalysierenden und stabilisierenden Verbindungen durchgeführt.

Die Reaktion kann in Substanz, d.h. ohne Verwendung eines weiteren Lösungsmittels durchgeführt werden. Falls gewünscht kann auch ein inertes Lösungsmittel eingesetzt werden. Hierzu gehören unter anderem Benzol, Toluol, Tetrahydrofuran, Methylisobutylketon (MIBK) und Methylethylketon (MEK).

Die Umsetzung der Isocyanatgruppen mit den Hydroxylgruppen ist in der Fachwelt weithin bekannt. So kann die Reaktionstemperatur über einen weiten Bereich variieren, aber häufig liegt die Temperatur im Bereich von 20,0 °C bis 120,0 °C, vorzugsweise im Bereich von 20,0 °C bis 80,0 °C. Ähnliches gilt für den Druck bei der die Umsetzung vollzogen wird. So kann die Reaktion sowohl bei Unterdruck als auch bei Überdruck stattfinden. Vorzugsweise wird sie aber bei Normaldruck durchgeführt. Die Reaktion kann unter Luft als auch unter Schutzgasatmosphäre stattfinden, wobei vorzugsweise ein geringer Sauerstoffanteil vorhanden ist.

Um die Umsetzung zu beschleunigen werden häufig Katalysatoren, wie beispielsweise tertiäre Amine, zu diesen gehören unter anderem Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO), N-Methylmorpholin, N,N-Diethylcyclohexylamin, N.N.N',N'-Tetramethyldiaminomethan, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethyl-aminoethoxy)-ethanol, Pyridin, Kollidin und Picolin, organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche, verwendet. Diese Katalysatoren sowie die Mengen, in denen diese Verbindungen eingesetzt werden, sind in der Fachwelt weithin bekannt und beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Stichwort "Polyurethanes" beschrieben.

Bei der Umsetzung der mindestens einen  $\alpha,\omega$ -difunktionellen Thiourethan-Verbindung aus Schritt a) dem mindestens einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat der allgemeinen Formel (XIII) können Inhibitoren zugesetzt werden, die eine radikalische Polymerisation der (Meth)acrylate während der Reaktion verhindern. Geeignete Inhibitoren umfassen die vorstehend, im Zusammenhang mit den Verbindungen der Formel (I) und (II) genannten Verbindungen.

Neben Katalysatoren und gegebenenfalls Inhibitoren kann auch die Gegenwart weiterer Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe während der Umsetzung der mindestens einen  $\alpha,\omega$ -difunktionellen Thiourethan-Verbindung aus Schritt a) mit dem mindestens einen Hydroxyalkyl(meth)acrylat der allgemeinen Formel (XIII) zweckmäßig sein. Genannt seien beispielsweise Gleitmittel, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung und Weichmacher.

Nähere Angaben über die obengenannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J. H. Saunders und K. C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1964 oder der DE-OS 29 01 774 zu entnehmen.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die Thiourethan-Verbindung (T) erhältlich durch Umsetzung von einem Äquivalent mindestens eines Diisocyanats mit  $v_D$  Äquivalenten mindestens eines Dithiols (XI) oder einer Mischung aufweisend mindestens ein Dithiol (XI) und mindestens eine Verbindung (XII) und anschließender Umsetzung mit  $v_H$  Äquivalenten mindestens eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats, wobei mindestens eine Mischung aus zwei oder mehreren Diisocyanaten, zwei oder mehreren Dithiolen und/oder zwei oder mehreren Hydroxyalkyl(meth)acrylaten eingesetzt wird.

Die Zusammensetzung der jeweiligen Mischungen ist prinzipiell beliebig, d. h. sie kann sowohl einen deutlichen Überschuß einer Hauptkomponente im Vergleich mit den weiteren Bestandteilen enthalten. Eine Mischung enthaltend 99,5 Mol.-% Bestandteil A und 0,5 Mol.-% Bestandteil B, jeweils bezogen auf die Molzahl aller Moleküle in der Mischung, wäre ein Beispiel für eine derartige Mischung. Möglich sind auch äquimolare Mischungen von zwei oder mehreren Bestandteilen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung haben sich Mischungen aus zwei bis fünf, vorzugsweise zwei oder drei, insbesondere zwei Bestandteilen besonders bewährt. Bevorzugt werden weiterhin Mischungen, bei denen der Molanteil einer zweiten, vorzugsweise jeder, Komponente bezogen auf die Hauptkomponente im Bereich von 0,2:1,0 bis 1,0:1,0, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,5:1,0 bis 1,0:1,0, insbesondere im Bereich von 0,75:1,0 bis 1,0:1,0, liegt. Dabei bezeichnet die Hauptkomponente diejenige Komponente,

die im Vergleich mit den anderen Komponenten zahlenmäßig im Überschuß vorliegt. Für den Fall, dass zwei oder mehrere Komponenten als Hauptkomponente in Frage kommen, ist die Wahl unter den betreffenden Komponenten beliebig.

Obwohl die erfindungsgemäße Vorgehensweise unter geeigneten Bedingungen auch zu einheitlichen Thiourethan-Verbindungen (T) führen kann, werden erfindungsgemäß Mischungen aus mindestens zwei, vorzugsweise zwei, drei, vier, fünf oder sechs Thiourethan-Verbindungen (T) bevorzugt.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die mindestens eine Thiourethan-Verbindung (T) durch Umsetzung von einem Äquivalent eines Diisocyanates der allgemeine Formel (X) mit  $v_D$  Äquivalenten eines Dithiols der allgemeinen Formel (XI) oder einer Mischung bestehend aus einem Dithiol der allgemeinen Formel (XI) und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (XII) und der anschließenden Umsetzung mit  $v_H$  Äquivalenten einer Mischung aus mindestens zwei Hydroxyalkyl(meth)acrylaten der allgemeinen Formel (XIII) erhältlich. Dabei wird eine Mischung aus mindestens zwei Thiourethan-Verbindungen (T) bevorzugt, die sich zweckmäßigerweise in  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  und/oder  $q$  unterscheiden. Die Verwendung von Mischungen aus 2-Hydroxyethylmethacrylat und 4-Hydroxybutylacrylat hat sich in diesem Zusammenhang als ganz besonders zweckmäßig erwiesen.

Gemäß einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die mindestens eine Thiourethan-Verbindung (T) durch Umsetzung von einem Äquivalent eines Diisocyanates der allgemeine Formel (X) mit  $v_D$  Äquivalenten einer Mischung aus mindestens zwei Dithiolen der allgemeinen Formel (XI) und ggfs. mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (XII) sowie der anschließenden Umsetzung mit  $v_H$  Äquivalenten eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats der allgemeinen Formel (XIII) erhältlich.

Dabei wird eine Mischung aus mindestens zwei Thiourethan-Verbindungen (T) bevorzugt, die sich zweckmäßigerweise in  $R^{10}$  unterscheiden. Die Verwendung von Mischungen aus 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol und 1,2-Ethandithiol oder von einem Produktgemisch erhältlich durch Umsetzung von 4-Ethenylcyclohexen mit Schwefelwasserstoff, insbesondere die Verwendung von Mischungen aus 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol und 1,2-Ethandithiol als Dithiol (II) hat sich in diesem Zusammenhang ganz besonders bewährt.

Gemäß einer dritten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die mindestens eine Thiourethan-Verbindung (T) durch Umsetzung von einem Äquivalent einer Mischung aus mindestens zwei Diisocyanaten der allgemeinen Formel (I) mit  $v_D$  Äquivalenten eines Dithiols der allgemeinen Formel (XI) oder einer Mischung bestehend aus einem Dithiol der allgemeinen Formel (XI) und mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel (XII) sowie der anschließenden Umsetzung mit  $v_H$  Äquivalenten eines Hydroxyalkyl(meth)acrylates der allgemeinen Formel (XIII) erhältlich. Dabei wird eine Mischung aus mindestens zwei Thiourethan-Verbindungen (T) bevorzugt, die sich zweckmäßigerweise in  $R^9$  unterscheiden. Die Verwendung von Mischungen aus einem Stellungsisomerengemisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylen-diisocyanat (CAS-34992-02-4) und Isophorondiisocyanat (erhältlich durch Umsetzung von 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan mit Phosgen) hat sich in diesem Zusammenhang als ganz besonders zweckmäßig erwiesen.

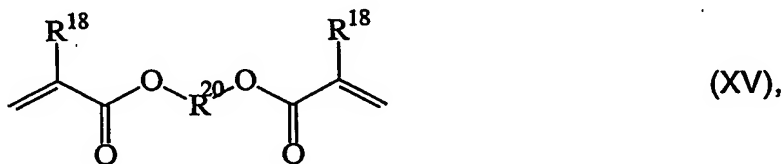
Alternative Herstellungsweisen der Thiourethan-Verbindung (T) sind dem Fachmann offensichtlich. Beispielsweise kann sie auch durch Umsetzung von einem Äquivalent mindestens eines Diisocyanats (X) mit  $v_H$  Äquivalenten mindestens eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats (XIII) und anschließender Kopplung mit  $v_D$  Äquivalenten eines Dithiols der allgemeinen Formel (XI) oder einer Mischung aufweisend mindestens ein Dithiol (XI) und mindestens eine Verbindung (XII) erhalten werden.

Auch das Mischen von zwei oder mehreren Monomeren, die jeweils unabhängig voneinander durch Umsetzung von einem Äquivalent mindestens eines Diisocyanats (X) mit  $v_D$  Äquivalenten eines Dithiols (XI) oder einer Mischung aufweisend mindestens ein Dithiol (XI) und mindestens eine Verbindung (XII) sowie anschließender Umsetzung der mindestens einen  $\alpha,\omega$ -difunktionellen Thiourethan-Verbindung aus Schritt a) mit  $v_H$  Äquivalenten mindestens eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats (XIII) erhältlich sind, ist denkbar.

Im Rahmen einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die erfindungsgemäße Mischung zusätzlich zu der Thiourethan-Verbindung (T) ein von der Thiourethan-Verbindung (T) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer (B) als Monomer (A). Dabei haben sich (Meth)acrylate der Formel (XIV)



Di(meth)acrylate der Formel (XV)



und Styrole als Monomer (B) besonders bewährt. Dabei bezeichnet  $R^{18}$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl.  $R^{19}$  kennzeichnet einen linearen oder verzweigten Alkyl-, Cycloalkylrest oder einen aromatischen Rest mit 1 bis 40, vorzugsweise 1 bis 20, zweckmäßigerweise 1 bis 8, insbesondere 1 bis 6, Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl, iso-Butyl-, t-Butyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl- oder Phenylgruppe. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste. Lineare oder verzweigte Alkyl- oder Cycloalkylreste mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen werden als  $R^{19}$  ganz besonders bevorzugt.

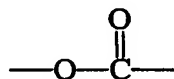
Der Rest  $R^{20}$  ist ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe oder ein Rest der allgemeinen Formel



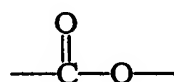
wobei der Rest  $R^{22}$  für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe, oder zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen steht, die sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Anthracen und Phenanthren ableiten. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste. Der Rest  $R^{21}$  bezeichnet jeweils unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest, wie beispielsweise eine Methylen-, Ethylen-, Propylen-, iso-Propylen-, n-Butylen-, iso-Butylen-, t-Butylen- oder Cyclohexylen-Gruppe, oder zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen, die sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Anthracen und Phenanthren ableiten. Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste ist.



Der Rest  $X^I$  ist jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff, Schwefel, eine Estergruppe der allgemeinen Formel (XVb), (XVc),

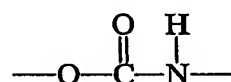


(XVb)

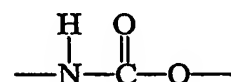


(XVc)

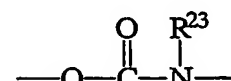
eine Urethangruppe der allgemeinen Formel (XVd), (XVe), (XVf) oder (XVg),



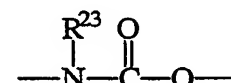
(XVd)



(XVe)

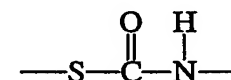


(XVf)

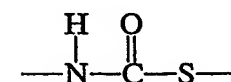


(XVg)

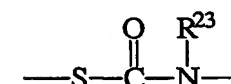
eine Thiourethangruppe der allgemeinen Formel (XVh), (XVi), (XVj) oder (XVk),



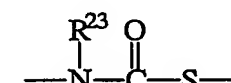
(XVh)



(XVi)

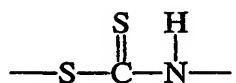


(XVj)

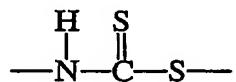


(XVk)

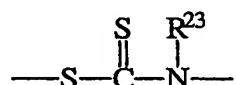
eine Dithiourethangruppe der allgemeinen Formel (XVI), (XVm), (XVn) oder (XVo)



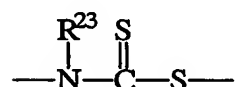
(XVI)



(XVm)

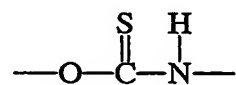


(XVn)

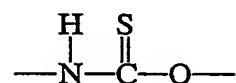


(XVo)

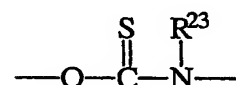
oder eine Thiocarbamatgruppe der allgemeinen Formel (XVp), (XVq), (XVr) oder (XVs)



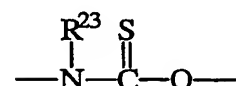
(XVp)



(XVq)



(XVr)

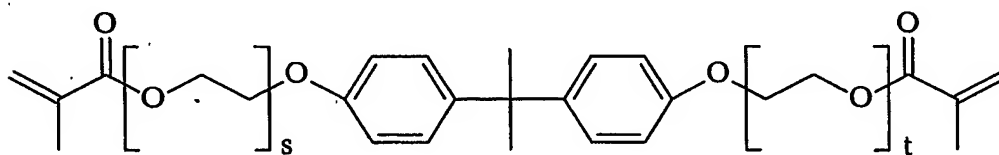


(XVs)

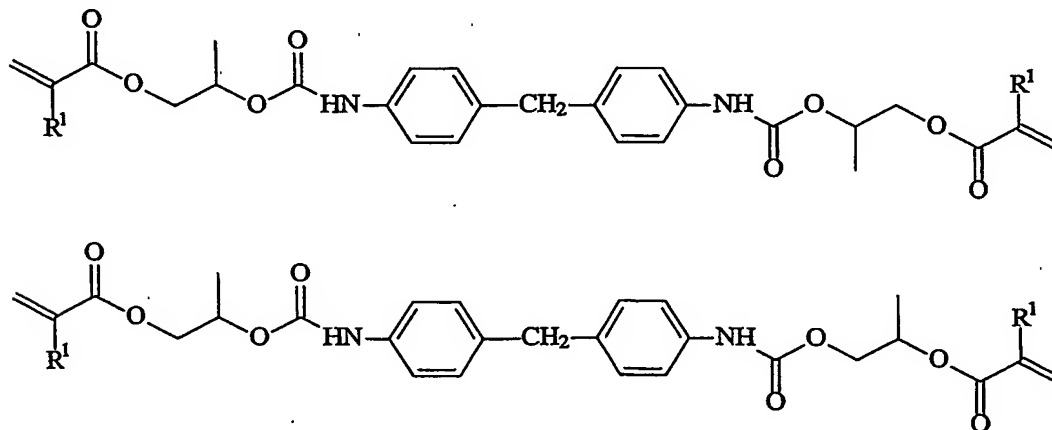
vorzugsweise Sauerstoff, wobei der Rest  $R^{23}$  für einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest, wie beispielsweise eine Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, t-Butyl- oder Cyclohexyl-Gruppe, oder einbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppen steht, die sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Anthracen und Phenanthren ableiten.

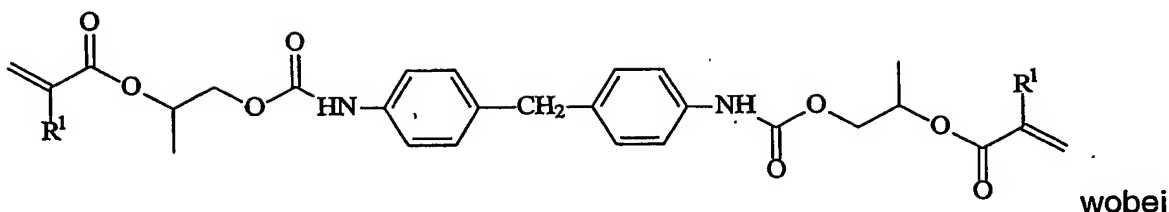
Dabei umfassen im Rahmen der vorliegenden Erfindung cycloaliphatische Reste auch bi-, tri- und polycyclische aliphatische Reste.  $z$  ist eine ganze Zahl zwischen 1 und 1000, zweckmäßigerweise zwischen 1 und 100, insbesondere zwischen 1 und 25.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugte Monomere (B) umfassen (Meth)acrylate der Formel (XIV) sowie Di(meth)acrylate der Formel (XV), insbesondere Di(meth)acrylate der Formel (XV). Besonders bevorzugte (Meth)acrylate der Formel (XIV) umfassen Methyl(meth)acrylat und Cyclohexyl(meth)acrylat, insbesondere die Methacrylate der genannten Verbindungen. Besonders bevorzugte Di(meth)acrylate der Formel (XV) umfassen Ethylenglykoldi(meth)acrylat, ethoxyliertes Bisphenol A-Di(meth)acrylat, insbesondere



wobei  $s$  und  $t$  größer gleich null sind und die Summe  $s + t$  vorzugsweise im Bereich von 1 bis 20, insbesondere im Bereich von 2 bis 10 liegt, und durch Umsetzung von Diisocyanaten mit 2 Äquivalenten Hydroxyalkyl(meth)acrylat erhältliche Di(meth)acrylate, insbesondere





der Rest R<sup>1</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Methylrest bedeutet,

3,8-Di(meth)acryloyloxymethyltricyclo[5.2.1.0(2.6)]decan,

3,9-Di(meth)acryloyloxymethyltricyclo[5.2.1.0(2.6)]decan,

4,8-Di(meth)acryloyloxymethyltricyclo[5.2.1.0(2.6)]decan,

4,9-Di(meth)acryloyloxymethyltricyclo[5.2.1.0(2.6)]decan,

Thiodiglykoldi(meth)acrylat, Polypropylenglykoldi(meth)acrylat, vorzugsweise mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 200 bis 1000 g/mol, und/oder Polyethylenglykoldi(meth)acrylat, vorzugsweise mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 200 bis 1000 g/mol.

Dabei werden die Dimethacrylate der genannten Verbindungen besonders bevorzugt. Ganz besonders vorteilhafte Ergebnisse werden unter Verwendung von Polyethylenglykoldimethacrylat, vorzugsweise mit einem Gewichtsmittel des Molekulargewichts im Bereich von 200 bis 1000 g/mol, erzielt.

In besonders bevorzugten Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Mischungen sind mindestens 70,0 Gewichtsprozent der ethylenisch ungesättigten Monomere (A), besonders bevorzugt mehr als 80,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise 90,0 Gew.-%, insbesondere 95,0 Gew.-%, der ethylenisch ungesättigten Monomere, bezogen auf das Gesamtgewicht der ethylenisch ungesättigten Monomere (A), (Meth)acrylate der Formel (XIV), Di(meth)acrylate der Formel (XV) und/oder Styrol.

Die Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Monomermischungen, sofern sie im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden, ist prinzipiell beliebig, sie kann dazu genutzt werden, das Eigenschaftsprofil des erfindungsgemäßen Kunststoffes gemäß den Bedürfnissen der Anwendung "maßzuschneidern". Beispielsweise kann es äußerst zweckmäßig sein, dass die Monomermischung einen deutlichen Überschuß an Verbindungen der Formel (I) und (II) oder an Monomer (A) enthält. Eine Mischung enthaltend 99,5 Mol.-% Verbindungen der Formel (I) und (II) bzw. Monomer (A) und 0,5 Mol.-% Monomer (A) bzw. Verbindungen der Formel (I) und (II), jeweils bezogen auf die Summe der Molzahl von den Verbindungen der Formel (I) und (II) sowie Monomer (A) in der Mischung, wäre ein Beispiel für eine derartige Mischung. Möglich sind auch nahezu äquimolare Mischungen der Verbindungen der Formel (I) und (II) sowie des Monomers (A).

Es hat sich jedoch als überaus zweckmäßig erwiesen, die Zusammensetzung der Monomermischung so zu wählen, dass sich die Verbindung(en) der Formel (I) und (II) und das mindestens eine Monomer (A) bei der gewünschten Polymerisationstemperatur homogen mischen, weil derartige Mischungen aufgrund ihrer i. a. niedrigen Viskosität leicht handhabbar sind und darüber hinaus zu homogenen Kunststoffen mit verbesserten Materialeigenschaften polymerisiert werden können.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die Monomermischung mindestens 5,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20,0 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 50,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 60,0 Gew.-%, insbesondere mindestens 80,0 Gew.-%, Verbindungen der Formel (I) und (II), jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomermischung. Der Gewichtsanteil von Monomer (A) beträgt vorzugsweise mindestens 5,0 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 20,0 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 40,0 Gew.-%, zweckmäßigerweise mindestens 50,0 Gew.-%, insbesondere mindestens

80,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomermischung.

Die Herstellung der erfindungsgemäß einzusetzenden Monomermischung ist dem Fachmann offensichtlich. Sie kann beispielsweise durch Mischen der beiden Monomere (A) und (B) auf an sich bekannte Weise erfolgen.

Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung ist die Monomermischung bei Normaldruck und Temperaturen im Bereich von 20,0°C bis 80,0°C vorzugsweise fließfähig. Der Begriff "fließfähig" ist dem Fachmann bekannt. Er kennzeichnet eine mehr oder weniger viskose Flüssigkeit, die vorzugsweise in verschiedene Formen gegossen und unter Verwendung geeigneter Hilfsmittel gerührt und homogenisiert werden kann. Besondere, fließfähige Massen im Sinne der Erfindung weisen insbesondere bei 25°C und bei Normaldruck (101325 Pa) dynamische Viskositäten in der Größenordnung von 0,1 mPa.s bis 10 Pa.s, zweckmäßigerweise im Bereich von 0,65 mPa.s bis 1 Pa.s, auf. In einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist eine gegossene Monomermischung keine Blasen, insbesondere keine Luftblasen auf. Ebenfalls bevorzugt sind solche Monomermischungen, aus denen Blasen, insbesondere Luftblasen, durch geeignete Verfahren, wie beispielsweise Temperaturerhöhung und/oder Anlegen von Vakuum entfernt werden können.

Der erfindungsgemäße hochtransparente Kunststoff ist durch freie radikalische Copolymerisation der vorstehend beschriebenen Monomermischung erhältlich. Die freie radikalische Copolymerisation ist ein weithin bekanntes durch freie Radikale initiiertes Verfahren, bei welchem man eine Mischung niedermolekularer Monomere in hochmolekulare Verbindungen, sogenannte Polymere, überführt. Für weitere Einzelheiten wird auf die Offenbarung von

H. G. Elias, Makromoleküle, Band 1 und 2, Basel, Heidelberg, New York Hüthig und Wepf. 1990 und Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Aufl., Stichwort "Polymerization Processes" verwiesen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der erfindungsgemäße Kunststoff durch Masse- oder Substanzpolymerisation der Monomermischung erhältlich. Dabei wird unter der Masse- oder Substanzpolymerisation ein Polymerisationsverfahren verstanden, bei dem Monomere ohne Lösungsmittel polymerisiert werden, so dass die Polymerisationsreaktion in Masse oder in Substanz vonstatten geht. Im Gegensatz dazu ist die Polymerisation in Emulsion (sogenannte Emulsionspolymerisation) und die Polymerisation in der Dispersion (sogenannte Suspensionspolymerisation) zu sehen, bei der die organischen Monomere mit Schutzkolloiden und/oder Stabilisatoren in wässriger Phase suspendiert werden und mehr oder weniger grobe Polymerisatteilchen gebildet werden. Eine besondere Form der Polymerisation in heterogener Phase ist die Perlpolymerisation, die im wesentlichen zur Suspensionspolymerisation zu rechnen ist.

Die Polymerisationsreaktion kann grundsätzlich auf jede dem Fachmann geläufige Weise ausgelöst werden, beispielsweise unter Verwendung eines Radikalinitiators (z. B. Peroxid, Azoverbindung) oder durch Bestrahlen mit UV-Strahlen, sichtbarem Licht,  $\alpha$ -Strahlen,  $\beta$ -Strahlen oder  $\gamma$ -Strahlen, oder eine Kombination derselben eingeleitet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden zur Initiierung der Polymerisation lipophile radikalische Polymerisationsinitiatoren verwendet. Die radikalischen Polymerisationsinitiatoren sind insbesondere deswegen lipophil, damit sie sich in der Mischung der Substanzpolymerisation lösen. Zu einsetzbaren Verbindungen gehören neben den klassischen Azoinitiatoren, wie Azoisobuttersäurenitril (AIBN) bzw. 1,1-Azobiscyclohexanarbonitril, u. a. aliphatische Peroxyverbindungen,

wie z. B. tert.-Amylperoxyneodecanoat, tert.-Amylperoxypivalat, tert.-Butylperoxypivalat, tert.-Amylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Amylperoxy-3,5,5-trimethylhexanoat, Ethyl-3,3-di-(tert.-amylperoxy)-butyrate, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylhydroperoxid, Decanoylperoxid, Laurylperoxid, Benzoylperoxid und beliebige Mischungen der genannten Verbindungen. Von den vorgenannten Verbindungen ist AIBN ganz besonders bevorzugt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt die Einleitung der Polymerisation unter Verwendung bekannter Photoinitiatoren durch Bestrahlen mit UV-Strahlen oder dergleichen. Hier können die gängigen, kommerziell erhältlichen Verbindungen wie z. B. Benzophenon,  $\alpha,\alpha$ -Diethoxyacetophenon, 4,4-Diethylaminobenzophenon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, 4-Isopropylphenyl-2-hydroxy-2-propylketon, 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Isoamyl-p-dimethylaminobenzoat, Methyl-4-dimethylaminobenzoat, Methyl-o-benzoylbenzoat, Benzoin, Benzoinethylether, Benzoinisopropylether, Benzoinisobutylether, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 2-Isopropylthioxanthon, Dibenzosuberone, 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, Bisacylphosphinoxid und andere zum Einsatz kommen, wobei die genannten Photoinitiatoren allein oder in Kombination von zwei oder mehreren oder in Kombination mit einem der obigen Polymerisationsinitiatoren benutzt werden können.

Die Menge der Radikalbildner kann in weiten Bereichen variieren. Bevorzugt kommen beispielsweise Mengen im Bereich von 0,1 bis 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Gesamtzusammensetzung zum Einsatz. Besonders bevorzugt werden Mengen im Bereich von 0,1 bis 2,0 Gew.-%, insbesondere Mengen im Bereich von 0,1 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht der Gesamtzusammensetzung.



Die für die Polymerisation zu wählende Polymerisationstemperatur ist dem Fachmann offensichtlich. Sie wird in erster Linie durch den gewählten Initiator und die Art und Weise der Initiierung (thermisch, durch Bestrahlung u. a.) bestimmt. Es ist bekannt, dass die Polymerisationstemperatur die Produkteigenschaften eines Polymeren beeinflussen kann. Daher werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polymerisationstemperaturen im Bereich von 20,0°C bis 100,0°C, zweckmäßigerweise im Bereich von 20,0°C bis 80,0°C, insbesondere im Bereich von 20,0°C bis 60,0°C bevorzugt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die Reaktionstemperatur während der Reaktion, vorzugsweise stufenweise erhöht. Weiterhin hat sich auch ein Tempern bei erhöhter Temperatur, beispielsweise bei 100°C bis 150°C, gegen Ende der Reaktion als zweckmäßig erwiesen.

Die Reaktion kann sowohl bei Unterdruck als auch bei Überdruck stattfinden. Vorzugsweise wird sie aber bei Normaldruck durchgeführt. Die Reaktion kann unter Luft als auch unter Schutzgasatmosphäre stattfinden, wobei vorzugsweise ein möglichst geringer Sauerstoffanteil vorhanden ist, da dieser eine mögliche Polymerisation inhibiert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man zur Herstellung des erfindungsgemäßen hochtransparenten Kunststoffs so vor, dass man eine homogene Mischung aus den Komponenten Monomermischung, Initiator und weiteren Additiven, wie z. B. Gleitmittel herstellt und diese daraufhin zwischen Glasplatten füllt, deren Form durch die spätere Anwendung, z. B. als Linsen, Brillengläser, Prismen oder sonstige, optische Komponenten, vorbestimmt ist. Die Initiierung der Substanzpolymerisation erfolgt durch Energiezufuhr, beispielsweise durch energiereiche Strahlung, insbesondere mit UV-Licht, oder durch Erwärmen, zweckmäßigerweise im Wasserbad und über mehrere Stunden. Man erhält auf diese Weise das optische Material in seiner gewünschten Form als klaren, transparenten, farblosen, harten Kunststoff.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bezeichnen Gleitmittel Zusatzstoffe für gefüllte plastische Massen, wie Pressmassen und Spritzgussmassen, um die Füllstoffe leichter gleitend und die Pressmassen damit leichter verformbar zu machen. Hierzu sind beispielsweise Metallseifen und Siloxan-Kombinationen geeignet. Infolge seiner Unlöslichkeit in Kunststoffen wandert ein Teil des Gleitmittels bei der Verarbeitung an die Oberfläche und wirkt als Trennmittel. Besonders geeignete Gleitmittel, wie nicht-ionische fluoroberflächenaktive Mittel, nicht-ionische siliconoberflächenaktive Mittel, quaternäre Alkylammoniumsalze und saure Phosphatester, werden in der EP 271839 A beschrieben, auf deren Offenbarung im Rahmen der vorliegenden Erfindung explizit Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß wird ein hochtransparenter Kunststoff mit sehr guten optischen und mechanischen Eigenschaften zur Verfügung gestellt. So besitzt er gemäß DIN 5036 vorzugsweise eine Transmission größer 88,5 %, zweckmäßig größer 89,0 %, vorzugsweise größer 89,5 %, insbesondere größer 90,0 %.

Brechungsindex  $n_D$  des erfindungsgemäßen Kunststoffes ist vorzugsweise größer 1,6. Der Brechungsindex  $n_D$  ist eine dem Fachmann bekannte Größe, die erfindungsgemäß die Ablenkung (Richtungsänderung) charakterisiert, welche ein Lichtstrahl erfährt, wenn er im Winkel aus einem optisch andersartigen Medium, wie beispielsweise Luft, in den erfindungsgemäßen hochtransparenten Kunststoff eintritt, in dem seine Fortpflanzungsgeschwindigkeit ( $c$  = Lichtgeschwindigkeit im Vakuum,  $c/n$  = Lichtgeschwindigkeit im Medium mit dem Brechungsindex  $n$ ) differiert. Nach dem bereits von Snellius (1615) aufgestellten Lichtbrechungsgesetz gilt:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}$$

Dabei kennzeichnen  $n_1$  bzw.  $n_2$  die Brechungsindices der beiden Medien 1 und 2,  $\alpha$  den Winkel des Lichtstrahles zum Einfallslot im Medium 1 und  $\beta$  der entsprechende Winkel im Medium 2.

Der Brechungsindex eines Mediums ist im allgemeinen von der Wellenlänge der einfallenden Strahlung und von der Temperatur abhängig. Die erfindungsgemäßen Angaben des Brechungsindex beziehen sich daher auf die in DIN 53491 spezifizierten Standardangaben (Standardwellenlänge der (gelben) D-Linie des Natriums (ca. 589 nm)).

Erfindungsgemäß weist der Kunststoff vorzugsweise eine Abbesche Zahl > 36,0 insbesondere > 37,0, gemäß DIN 53491 auf. Die Abbesche-Zahl bezeichnet eine von E. Abbe eingeführte Größe  $v_D$

$$v_D = \frac{(n_D - 1)}{(n_F - n_C)}$$

zur Kennzeichnung der Dispersion eines optischen Mediums, wobei  $n_D$ ,  $n_F$  und  $n_C$  die Brechzahlen des Mediums bei den Fraunhoferschen D-, F- und C-Linien sind. Dabei ist D der Mittelwert der Natrium-D-Linien  $\lambda_1 = 589,6$  nm und  $\lambda_2 = 589,0$  nm, F die Wasserstoff-Linie mit  $\lambda = 486,1$  nm und C die Wasserstoff-Linie mit  $\lambda = 656,3$  nm. Eine große Abbesche-Zahl bedeutet eine geringe Dispersion. Weitere Informationen zur Abbeschen-Zahl kann der Fachmann der Literatur, beispielsweise dem Lexikon der Physik (Walter Greulich (Hrsg.); Lexikon der Physik; Heidelberg; Spektrum, Akademischer Verlag; Band 1; 1998) entnehmen.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der Kunststoff eine Abbesche Zahl  $> 38,0$ , zweckmäßigerweise  $> 39,0$ , insbesondere  $> 40,0$  auf. Dabei haben sich Kunststoffe mit einer Abbeschen Zahl  $> 41,0$ , vorzugsweise  $> 42,0$  als ganz besonders vorteilhaft erwiesen. Erfindungsgemäß von höchstem Interesse sind Kunststoffe mit einer Abbeschen Zahl  $> 43,0$ , insbesondere  $> 44,0$ .

Die Schlagzähigkeit nach Charpy des erfindungsgemäßen Kunststoffes, gemessen nach ISO 179/1fU, ist vorzugsweise größer  $3,0 \text{ kJ/m}^2$ .

Weiterhin zeichnet sich der erfindungsgemäße Kunststoff günstigerweise durch eine hohe Vicat-Temperatur gemessen nach ISO 306 aus, so dass er auch bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur seine hervorragenden mechanischen Eigenschaften, insbesondere seine Schlagzähigkeit nach Charpy und seine Härte behält. Vorzugsweise ist die Vicat-Temperatur des erfindungsgemäßen Kunststoffes gemessen nach ISO 306 größer  $50^\circ\text{C}$ , zweckmäßigerweise größer  $60^\circ\text{C}$ , insbesondere größer  $70^\circ\text{C}$ . Dabei haben sich Vicat-Temperaturen des erfindungsgemäßen Kunststoffes gemessen nach ISO 306 größer  $80^\circ\text{C}$ , vorzugsweise größer  $90^\circ\text{C}$ , zweckmäßigerweise größer  $100^\circ\text{C}$ , insbesondere größer  $120^\circ\text{C}$  als ganz besonders vorteilhaft erwiesen. Im Rahmen einer ganz besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der Kunststoff eine Vicat-Temperatur gemessen nach ISO 306 größer  $140^\circ\text{C}$ , vorzugsweise größer  $160^\circ\text{C}$ , insbesondere größer  $180^\circ\text{C}$ , auf.

Das Maximum des Tangens Delta des erfindungsgemäßen Kunststoffes, welches im Rahmen der vorliegenden Erfindung mittels Torsionsschwingungsmessung gemäß ISO 6721-7 gemessen wird, ist vorzugsweise größer 50, zweckmäßigerweise größer 60.

Mögliche Einsatzgebiete für den erfindungsgemäßen hochtransparenten Kunststoff sind dem Fachmann offensichtlich. Er eignet sich insbesondere für alle Anwendungen, die für transparente Kunststoffe vorgezeichnet sind. Aufgrund seiner charakteristischen Eigenschaften ist er vor allem für optische Linsen, insbesondere für ophthalmische Linsen geeignet.

Die nachfolgenden Beispiele und das Vergleichsbeispiel dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne dass hierdurch eine Beschränkung erfolgen soll. Die Eigenschaften der erhaltenen Polymere sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

#### Synthese der Thiomethacrylat-Mischung

75,36 g 1,2-Ethandithiol werden in einen Erlenmeyerkolben mit Schutzgas-Einleitung eingewogen und gerührt und 416,43 g 13%ige NaOH-Lösung werden innerhalb von 30 Minuten bei 25-30°C unter Wasserkühlung zudosiert. Es bildet sich eine bräunliche, klare Lösung.

178,64 g Methacrylsäureanhydrid und die Na-Thiolat-Lösung werden nun parallel bei der gewünschten Dosiertemperatur innerhalb von 45 Minuten zu dem vorgelegten und gerührten Essigester/Wasser im Reaktionskolben dosiert. Dabei wird gegebenenfalls Schutzgas über den Ansatz geleitet. Im allgemeinen kühlt der Kolbeninhalt bei Zulaufbeginn um ca. 2°C ab, nach ca. 5-10 Minuten beginnt eine leicht exotherme Reaktion, d. h. nun kühlt man entsprechend, um die gewünschte Reaktionstemperatur (35°C) einzuhalten. Nach Zulaufende rührt man den Ansatz noch 5 Minuten bei 35°C und kühlt ihn dann unter Rühren auf ca. 25°C ab.

Der Ansatz wird in einen Scheidetrichter überführt, aufgetrennt und die untere, wässrige Phase abgelassen. Zur Aufarbeitung wird die organische Phase in einen Erlenmeyerkolben überführt und mit Dowex M31 ca. 15 Minuten gerührt, anschließend filtriert man den Ionentauscher ab.

Die etwas trübe bis fast klare Rohesterlösung wird nun mit 100 ppm HQME stabilisiert und am Rotationsverdampfer bei max. 50°C eingeeengt. Das farblose Endprodukt wird gegebenenfalls bei Raumtemperatur (20-25°C) mit 0,5% Kieselgur versetzt und ca. 10 Minuten gerührt. Anschließend filtriert man über eine Seitz Filterschicht K800 und eine 0,45 µm Filtermembran bei ca. 1 bar. Man erhält ca. 140 g farblos, klaren Ester.

Beispiel:

2 Moläq. TMDI (Stellungsisomerengemisch aus 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiisocyanat (CAS-34992-02-4)) werden zusammen mit 0,01 bis 0,5 Gew.-% DABCO in 81 g Thiomethacrylat eingewogen und zur homogenen Lösung vermischt.

Nun dosiert man innerhalb 1 Stunde 1 Moläq. 3,6-Dioxa-1,8-octandithiol bei ca. 60-80°C hinzu und rührt anschließend eine Stunde bei ca. 60-80°C. Diese Reaktionsstufe ist gegebenenfalls auch ohne Katalysator möglich.

Anschließend werden 2 Moläq. 2-Hydroxyethylmethacrylat, Stabilisator (0,1 Gew.-% 4-Methyl-2,6-di-tert.-butyl-phenol ) zugegeben und nochmals 0,01 bis 0,5 Gew.% des oben genannten Amins oder einer Sn-Verbindung, wie beispielsweise Dibutylzinnlaurat zugegeben. Man rührt 1 bis 5 Stunden bei ca. 60-80°C.

Das viskose Gießharz wird nun in eine Form gegossen und unter Verwendung von 0,2 Gew.-% AIBN polymerisiert.

Vergleichsbeispiel:

Zum Vergleich wurde das Beispiel V-1 aus DE 42 34 251 nachgearbeitet.

Tabelle 1: Eigenschaften der erhaltenen Polymere

Nr.	Brechungs- index <sup>1</sup>	Abbesch e Zahl <sup>2</sup>	Schlagzähigkeit <sup>3</sup> [kJ/m <sup>2</sup> ]	T (tan Delta max.) <sup>4</sup>	Vicat <sup>5</sup> [T/°C]	Transmissio n <sup>6</sup> [T%]
VB1	1,610	36,9	2,05	70,4	> 140	87,6
B1	1,6069	37,2	3,85	63,8	>180	88,9

<sup>1</sup>: Bestimmung des Brechungsindex gemäß DIN 53491 bei  $\lambda = 589 \text{ nm}$

<sup>2</sup>: Bestimmung der Abbeschen Zahl gemäß DIN 53491

<sup>3</sup>: Bestimmung der Schlagzähigkeit nach Charpy gemäß ISO 179/1fU

<sup>4</sup>: Bestimmung des tan Delta max. gemäß ISO 6721-7

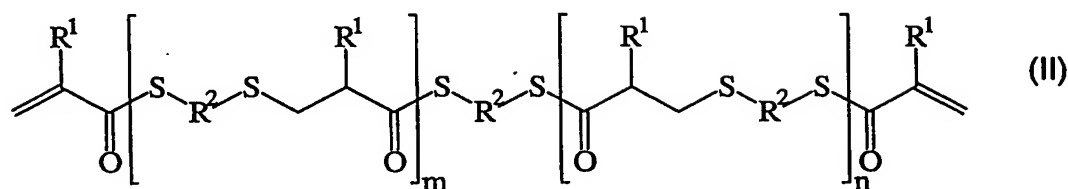
<sup>5</sup>: Bestimmung der Vicat-Temperatur gemäß ISO 306

<sup>6</sup>: Bestimmung der Transmission gemäß DIN 5036

# Patentansprüche

## 1. Mischung, die

### A) Verbindungen der Formel (I) und (II)



worin R<sup>1</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder einen Methylrest,

R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest und

m und n jeweils unabhängig voneinander eine ganze Zahl größer gleich 0 mit m + n > 0 bedeuten,

und

B) mindestens ein von den Verbindungen der Formel (I) und (II) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer (A) enthält.

2. Mischung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie mehr als 10 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel (I) und (II), Verbindungen der Formel (II) mit m+n=2 enthält.
3. Mischung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest R<sup>2</sup> ein aliphatischer Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen ist.



4. Mischung gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie mehr als 5,8 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel (I) und (II), Verbindungen der Formel (II) mit  $m+n=3$  enthält.
5. Mischung gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie 0,1 bis 50,0 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel (I) und (II), Verbindungen der Formel (I) enthält.
6. Mischung gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie mehr als 30 mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Verbindungen der Formel (I) und (II), Verbindungen der Formel (II) mit  $m+n=1$  enthält.
7. Mischung gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie Verbindungen der Formel (II) mit  $m+n>3$  enthält.
8. Mischung gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie der Gesamtanteil an Verbindungen der Formel (I) und (II) mindestens 5,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, beträgt.

9. Mischung gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Thiourethan-Verbindung (T) als Monomer (A) enthält, welche wiederum erhältlich ist durch

- a) Umsetzung von einem Äquivalent mindestens eines Diisocyanats der Formel (X)



worin

$\text{R}^9$  einen linearen oder verzweigten aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest bedeutet,

mit

$v_D$  Äquivalenten eines Dithiols der allgemeinen Formel (XI)



worin

$v_D$  0,1 bis 0,9 ist,

$\text{R}^{10}$  einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest bedeutet,

oder

$v_D$  Äquivalenten einer Mischung aufweisend mindestens ein Dithiol der allgemeinen Formel (II) und mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (V)



worin

$\text{R}^{11}$  einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder einen substituierten oder unsubstituierten aromatischen oder heteroaromatischen Rest bedeutet,

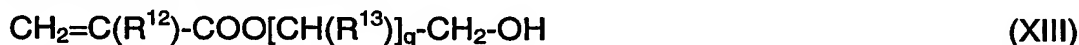
Z Sauerstoff oder Schwefel bedeutet,

in Gegenwart einer katalytisch wirksamen Menge eines aus der Urethanchemie bekannten Katalysators, insbesondere Pyridin, Diazobicyclo(2.2.2)octan, Kollidin und/oder Picolin

- b) Umsetzung - in Gegenwart von üblichen die Umsetzung katalysierenden und stabilisierenden Verbindungen - des mindestens einen  $\alpha,\omega$ -difunktionellen Thiourethan-Verbindung aus Schritt a)

mit

$v_H$  Äquivalenten mindestens eines Hydroxyalkyl(meth)acrylats der allgemeinen Formel (XIII)



worin

$v_H = 2 - 2 * v_D$  ist,

$\text{R}^{12}$  Wasserstoff oder einen Methylrest bedeutet,

$\text{R}^{13}$  Wasserstoff oder einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeutet und

$q$  eine ganze positive Zahl im Bereich von 1 bis 3 ist.

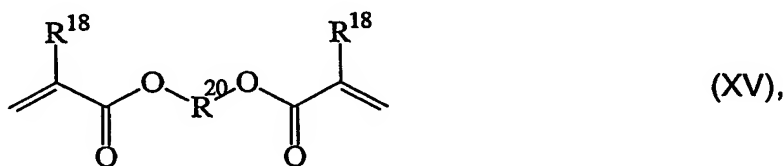
10. Mischung gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest  $\text{R}^{13}$  Wasserstoff ist.
11. Mischung gemäß Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass das oder die Hydroxyalkyl(meth)acrylate der Formel (XIII) 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat, 4-Hydroxybutylmethacrylat und 4-Hydroxybutylacrylat sind.
12. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest  $\text{R}^9$  ein aliphatischer Rest mit 2 bis 9 Kohlenstoffatomen ist.

13. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Rest  $R^{10}$  ein aliphatischer Rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise ein linearer aliphatischer Rest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, ist.
14. Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens ein von der Thiourethan-Verbindung (T) verschiedenes, ethylenisch ungesättigtes Monomer (B) als Monomer (A) enthält.
15. Mischung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine ethylenisch ungesättigte Monomer (B) ein (Meth)acrylat der Formel (XIV)



worin  $R^{18}$  Wasserstoff oder Methyl und  $R^{19}$  einen linearen oder verzweigten Alkyl-, Cycloalkylrest oder einen aromatischen Rest mit 1 bis 40 Kohlenstoffatomen bezeichnet,

ein Di(meth)acrylat der Formel (XV)



worin  $R^{18}$  jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl und  $R^{20}$  einen linearen oder verzweigten, aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest oder ein Rest der allgemeinen Formel (XVa) bezeichnet,



wobei  $R^{22}$  ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest, z eine ganze Zahl zwischen 1 und 1000,

$R^{21}$  jeweils unabhängig voneinander ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest und  $X^1$  jeweils unabhängig voneinander Sauerstoff oder Schwefel, eine Estergruppe der allgemeinen Formel (XVb), (XVc),

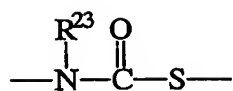


eine Urethangruppe der allgemeinen Formel (XVd), (XVe), (XVf) oder (XVg),



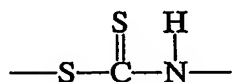
eine Thiourethangruppe der allgemeinen Formel (XVh), (XVi), (XVj) oder (XVk),



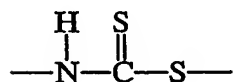


(XVk)

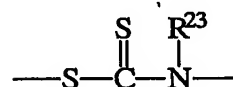
eine Dithiourethangruppe der allgemeinen Formel (XVI), (XVm), (XVn) oder (XVo)



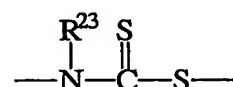
(XVI)



(XVm)

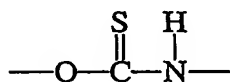


(XVn)

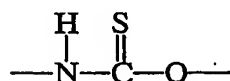


(XVo)

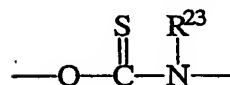
oder eine Thiocarbamatgruppe der allgemeinen Formel (XVp), (XVq), (XVr) oder (XVs) ist



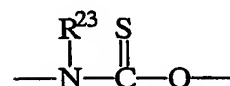
(XVp)



(XVq)



(XVr)



(XVs)

wobei  $\text{R}^{23}$  ein linearer oder verzweigter, aliphatischer oder cycloaliphatischer Rest ist, und/oder Styrol ist.

16. Mischung gemäß Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Monomer (B) ein Di(meth)acrylat der Formel (XV) ist.
17. Verfahren zur Herstellung eines hochtransparenten Kunststoffes, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung gemäß mindestens einem der vorangehenden Ansprüche polymerisiert.
18. Hochtransparenter Kunststoff erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 17.
19. Hochtransparenter Kunststoff gemäß Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass sein Brechungsindex gemessen gemäß DIN 53491 größer als 1,6 ist.
20. Hochtransparenter Kunststoff gemäß Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass seine Abbesche Zahl gemessen nach DIN 53491 größer als 36 ist.
21. Hochtransparenter Kunststoff gemäß mindestens einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass seine Schlagzähigkeit nach Charpy gemessen nach ISO 179/1fU größer als 3,0 kJ/m<sup>2</sup> ist.
22. Hochtransparenter Kunststoff gemäß mindestens einem der Ansprüche 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass seine Transmission gemessen nach DIN 5036 größer 88,5 % ist.
23. Hochtransparenter Kunststoff gemäß mindestens einem der Ansprüche 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass seine Vicat-Temperatur gemessen gemäß ISO 306 größer 50,0°C ist.

24. Verwendung des hochtransparenten Kunststoffs gemäß mindestens einem der Ansprüche 17 bis 22 als optische Linse, bevorzugt ophthalmische Linse.
25. Optische, insbesondere ophthalmische Linse aufweisend einen hochtransparenten Kunststoff gemäß mindestens einem der Ansprüche 17 bis 22.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern PC	Application No 03/10194
--------------	----------------------------

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C327/22 C07C333/04 C08F236/20 C08L47/00 G02B1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C08F G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 03 011926 A (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 13 February 2003 (2003-02-13) page 27, line 8 -page 31, line 5; claims 1-26 ---	1-8, 17-25
P, X	WO 03 011925 A (PPG INDUSTRIES OHIO, INC.) 13 February 2003 (2003-02-13) page 28, line 1 -page 34, line 6; claims 1-28 ---	1-8, 17-25
X	EP 0 394 495 A (SHOWA DENKO KABUSHIKI KAISHA) 31 October 1990 (1990-10-31) page 12, line 29 -page 12, line 36 page 34 -page 45 page 16, line 5 -page 23, line 23; claims 1-8 --- -/--	1-8, 17-25

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 December 2003

Date of mailing of the international search report

13/01/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cooper, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No

PO 03/10194

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 172 140 B1 (SOLA INTERNATIONAL HOLDINGS LTD) 9 January 2001 (2001-01-09) column 1 -column 10; claims 1-30; examples 1,3,5,6 ---	1-8, 17-25
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SUZUKI, YOSHIYUKI ET AL: "Photocurable resin compositions with high refractive index and resistance to scratch and heat and optical lenses made from them" retrieved from STN Database accession no. 128:62581 CA XP002265067 abstract & JP 09 302040 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC., JAPAN) 25 November 1997 (1997-11-25) ---	1-8, 17-25
P,X	WO 03 046028 A (ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE) 5 June 2003 (2003-06-05) claim 24; examples 12,13 ---	1-8, 17-25
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SAKAMOTO, SADAYUKI ET AL: "Sulfur-containing plastics for lenses" retrieved from STN Database accession no. 114:63776 CA XP002265068 abstract & JP 02 138316 A (TORAY INDUSTRIES, INC., JAPAN) 28 May 1990 (1990-05-28) -----	1-8, 17-25

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ii Division on patent family members

Internat

Application No

PC

03/10194

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 03011926	A	13-02-2003	WO 03011926 A1	13-02-2003
WO 03011925	A	13-02-2003	WO 03011925 A1	13-02-2003
EP 0394495	A	31-10-1990	JP 2031797 C	19-03-1996
			JP 3021638 A	30-01-1991
			JP 7051630 B	05-06-1995
			JP 2031800 C	19-03-1996
			JP 3054226 A	08-03-1991
			JP 7051631 B	05-06-1995
			JP 1947817 C	10-07-1995
			JP 2113005 A	25-04-1990
			JP 6081770 B	19-10-1994
			JP 2069227 C	10-07-1996
			JP 2113027 A	25-04-1990
			JP 7091384 B	04-10-1995
			JP 1848625 C	07-06-1994
			JP 2160762 A	20-06-1990
			JP 5059103 B	30-08-1993
			DE 68917908 D1	06-10-1994
			DE 68917908 T2	27-04-1995
			EP 0394495 A1	31-10-1990
			AU 616064 B2	17-10-1991
			AU 4408989 A	14-05-1990
			WO 9004587 A1	03-05-1990
			US 5183917 A	02-02-1993
			US 5270439 A	14-12-1993
US 6172140	B1	09-01-2001	AU 5110898 A	29-06-1998
			WO 9824761 A1	11-06-1998
JP 9302040	A	25-11-1997	NONE	
WO 03046028	A	05-06-2003	FR 2832717 A1	30-05-2003
			WO 03046028 A1	05-06-2003
JP 2138316	A	28-05-1990	NONE	

## PC 03/10194

IPK 7 C07C327/22 C07C333/04 C08F236/20 C08L47/00 G02B1/04

IPK 7 C07C C08F G02B

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern s Aktenzeichen

P 03/10194

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 172 140 B1 (SOLA INTERNATIONAL HOLDINGS LTD) 9. Januar 2001 (2001-01-09) Spalte 1 -Spalte 10; Ansprüche 1-30; Beispiele 1,3,5,6 ---	1-8, 17-25
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SUZUKI, YOSHIYUKI ET AL: "Photocurable resin compositions with high refractive index and resistance to scratch and heat and optical lenses made from them" retrieved from STN Database accession no. 128:62581 CA XP002265067 Zusammenfassung & JP 09 302040 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC., JAPAN) 25. November 1997 (1997-11-25) ---	1-8, 17-25
P,X	WO 03 046028 A (ESSILOR INTERNATIONAL COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE) 5. Juni 2003 (2003-06-05) Anspruch 24; Beispiele 12,13 ---	1-8, 17-25
X	DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; SAKAMOTO, SADAYUKI ET AL: "Sulfur-containing plastics for lenses" retrieved from STN Database accession no. 114:63776 CA XP002265068 Zusammenfassung & JP 02 138316 A (TORAY INDUSTRIES, INC., JAPAN) 28. Mai 1990 (1990-05-28) -----	1-8, 17-25

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen werden in der Patentfamilie genannt

Internationale Aktenzeichen

PCT 03/10194

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 03011926	A	13-02-2003	WO	03011926 A1	13-02-2003
WO 03011925	A	13-02-2003	WO	03011925 A1	13-02-2003
EP 0394495	A	31-10-1990	JP	2031797 C	19-03-1996
			JP	3021638 A	30-01-1991
			JP	7051630 B	05-06-1995
			JP	2031800 C	19-03-1996
			JP	3054226 A	08-03-1991
			JP	7051631 B	05-06-1995
			JP	1947817 C	10-07-1995
			JP	2113005 A	25-04-1990
			JP	6081770 B	19-10-1994
			JP	2069227 C	10-07-1996
			JP	2113027 A	25-04-1990
			JP	7091384 B	04-10-1995
			JP	1848625 C	07-06-1994
			JP	2160762 A	20-06-1990
			JP	5059103 B	30-08-1993
			DE	68917908 D1	06-10-1994
			DE	68917908 T2	27-04-1995
			EP	0394495 A1	31-10-1990
			AU	616064 B2	17-10-1991
			AU	4408989 A	14-05-1990
			WO	9004587 A1	03-05-1990
			US	5183917 A	02-02-1993
			US	5270439 A	14-12-1993
US 6172140	B1	09-01-2001	AU	5110898 A	29-06-1998
			WO	9824761 A1	11-06-1998
JP 9302040	A	25-11-1997	KEINE		
WO 03046028	A	05-06-2003	FR	2832717 A1	30-05-2003
			WO	03046028 A1	05-06-2003
JP 2138316	A	28-05-1990	KEINE		